



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

Материалы совещания

ТОМ 1

Иркутск
2012

**Российская Академия Наук
Сибирское отделение РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
Российский Фонд Фундаментальных Исследований**

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

**Материалы Всероссийского совещания
(с участием иностранных ученых),
посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В.Таусона**

*22-26 октября 2012 г.
г. Иркутск*

ТОМ 1

- **ГЕОДИНАМИКА, ТЕКТОНИКА И ПЛЮМОВЫЙ МАГМАТИЗМ**
- **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ. БИОГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Иркутск
2012

УДК 550.4:550.42

Современные проблемы геохимии: Материалы Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б.Сочавы СО РАН, 2012. – В 3-х томах. – Т. 1. – 290 с.

В книгах представлены труды Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых), посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В.Таусона. Организатором совещания является Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН. В работах участников совещания представлены результаты исследований по приоритетным направлениям научных исследований РАН и СО РАН в области Наук о Земле, по инициативным проектам Российского Фонда Фундаментальных Исследований, других российских и международных научных фондов, по Федеральным Целевым Программам, Ведущим Научным Школам, Интеграционным проектам РАН и СО РАН. В трудах совещания нашли отражение итоги новейших геохимических исследований ученых из ряда стран СНГ.

Содержание 3 томов материалов соответствует тематике научных сессий конференции:

Том 1.

- Геодинамика, тектоника и плюмовый магматизм.
- Геохимические исследования окружающей среды и палеоклиматических изменений. Биогеохимия природных процессов.

Том 2.

- Магматизм различных геодинамических обстановок и мантийно-коровые процессы при их формировании. Связь процессов рудообразования с эволюцией магматизма, метаморфизма и метасоматоза.
- Геохимия изотопов, геохронология и аналитические методы в приложении к процессам мантийно-корового взаимодействия вещества и рудогенеза.

Том 3.

- Геохимия и минералогия рудно-магматических систем, геохимические методы поисков. Моделирование и ГИС-технологии при изучении и оценке рудных районов и месторождений.
- Экспериментальное и физико-химическое моделирование геохимических и технологических процессов.

Председатель Оргкомитета совещания:
академик РАН Михаил Иванович Кузьмин

Зам. председателя совещания:
чл.-корр. РАН Шацкий Владислав Станиславович
д.г.-м.н. Спиридонов Александр Михайлович

Ученый секретарь совещания:
к.х.н. Пархоменко Ирина Юльевна

Ответственный редактор материалов совещания:
к.г.-м.н. Зорина Лидия Дмитриевна

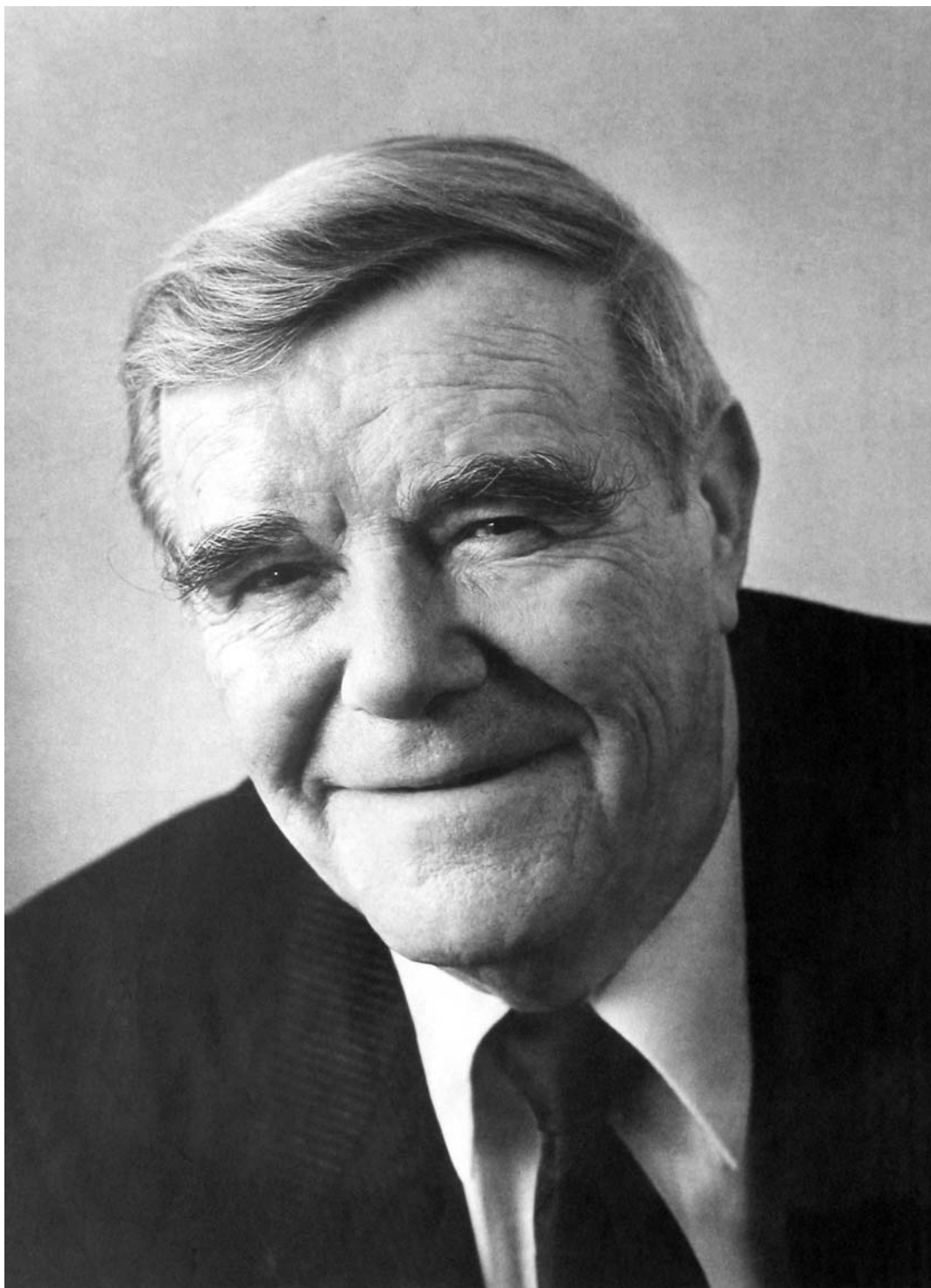
Проведение совещания и издание материалов совещания поддержано РФФИ
(грант № 12-05-06092-г)

Спонсоры совещания ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и ООО «Брукер»

Утверждено к печати Ученым советом ИГХ СО РАН

ISBN
ISBN

(Том 1)
© ИГХ СО РАН, 2012



**Академик Лев Владимирович Таусон
1917-1989**

В конце 50-тых годов по инициативе академика М.А.Лаврентьева начало создаваться Сибирское отделение АН СССР. Академик А.В.Виноградов – директор Института геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского АН СССР – предложил Л.В.Таусону испытать себя на поприще организации в Сибири второго геохимического Института. Лев Владимирович – ученый секретарь, начавший работу над докторской диссертацией, согласился с предложением своего учителя.

Почему же был выбран Иркутск? Как рассказывал Л.В.Таусон, в 1957 году он совершил поездку в Иркутск. «Город и, главное, люди в нем мне очень понравились. Это город с большими культурными и научными традициями..., и что оказалось особенно важным, в Иркутске имелись хорошие аналитические школы с сильными традициями и в обучении, и в выполнении различных типов работ».

В 1957 году решением Президиума АН СССР был организован Институт геохимии СО РАН, в дальнейшем это решение Президиума было утверждено ЦК КПСС и Советом Министров СССР. Организатором и директором Института был назначен академик Александр Павлович Виноградов, а заместителем директора Лев Владимирович Таусон, который в 1961 году стал директором нашего Института.

Лев Владимирович Таусон – действительный член АН СССР (1981 г.), член-корреспондент АН СССР (1966 г.). Специалист в области геохимии эндогенных процессов и геохимических методов поисков рудных месторождений. Награжден тремя орденами Трудового Красного Знамени, орденом «Знак Почета» и медалями. Удостоен Золотой медали Чехословацкого научного общества им. Гееровского.

В 1947 г. окончил Московский государственный университет. Работал во Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья (1945-1947 гг.), в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского АН СССР (1947-1957 гг.). С 1957 г. – заместитель директора, с 1961 г. – директор, 1988-1989 гг. – почетный директор Института геохимии им. А.П.Виноградова СО АН СССР. Заместитель председателя Президиума Восточно-Сибирского филиала СО АН СССР (1962-1968 гг.). Профессор Иркутского государственного университета (с 1961 г.). Заместитель председателя Научного совета по проблемам рудообразования и металлогении Сибири СО АН СССР и Межведомственного совета по проблеме «Научные основы геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых». Возглавлял Сибирскую секцию по геологии и геохимии золоторудных месторождений Сибири СО АН СССР (1975-1989 гг.). В 1967-1989 гг. – руководитель Рабочей группы поисковой геохимии Международной ассоциации геохимии и космохимии (МАГиК).

Основные работы Л.В.Таусона посвящены изучению особенностей геохимии процессов эндогенного рудообразования, истории поведения элементов в процессах кристаллизации магматических расплавов. Один из создателей нового направления в современной геохимии – геохимии редких элементов в изверженных горных породах.

Возглавив Институт геохимии, Л.В. Таусон создал коллектив, который стал настоящей Сибирской геохимической школой. Исследования Института были направлены на изучение эндогенных магматических и метаморфических процессов, условий рудообразования, геохимических методов поисков, геохимического картирования. В дальнейшем, понимая необходимость изучения геохимии окружающей среды, создание экологически чистых производств, специальное внимание в Институте было обращено на изучение геохимии окружающей среды. Практически с начала работы Института были созданы лаборатории: экспериментальной геохимии, физико-химического моделирования и лаборатория синтеза минералов, химико-аналитических, спектроскопических и изотопных исследований. Все эти направления, заложенные Львом Владимировичем, сохранились в Институте и продолжают успешно развиваться.

В этом году исполняется 95 лет со дня рождения академика Льва Владимировича Таусона и 55 лет созданному им Институту геохимии СО РАН. В память о великом ученом и проводится это совещание. На совещании представлены важнейшие достижения геохимической науки, начало которой в Сибири было заложено Л.В. Таусоном.

В работе совещания принимают участие наши коллеги практически со всей России, стран СНГ и дружественной нам Монголии, воспитанию научных кадров которой большое внимание уделял Л.В. Таусон.

Участие в работе совещании ученых из многих геологических институтов РАН, а также специалистов производственных организаций, свидетельствует о высоком уважении к памяти Льва Владимировича, о его большом научном вкладе во многие разделы геохимии и геологии.

**Председатель Оргкомитета конференции,
Советник РАН, академик М.И. Кузьмин**

Л. В. Таусон

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

(Статья опубликована в журнале «Вестник Академии наук», 1983, № 5)

Изучая химизм геологических процессов, законы миграции, рассеяния и концентрирования атомов химических элементов на Земле, геохимия естественно входит в центр геологических знаний. Она тесно связана с многими разделами геологии, и главным образом с минералогией, петрологией, литологией и учением о полезных ископаемых. При этом она интенсивно химизирует указанные разделы геологической науки, переводя геолого-минералогические исследования с макромолекулярного уровня (минералы, породы и руды) на атомный и внося в описательную геологию меру, число и вес.

Для геохимии как органической составляющей геологической науки характерны все особенности этой древнейшей отрасли человеческого знания. Прежде всего назовем здесь близость теории и практики. Из всех областей творческой деятельности человека такая близость свойственна, пожалуй, только медицине и геологии. В сущности любая практическая геологическая работа направлена на открытие нового, касается ли это геологической съемки, поисков месторождений полезных ископаемых или других аспектов. Не случайно почти все выдающиеся ученые-геологи начинали свою деятельность с практической геологии. Однако эта органическая близость между теорией и практикой требует выполнения практической работы на современном научном уровне, о чем нередко забывают.

Далее. Геология обычно имеет дело с продуктами процессов, протекавших на нашей планете миллионы лет назад, и эти продукты скрыты от человеческих глаз в глубинах Земли. Поэтому в геологии в течение долгого времени преобладал феноменологический подход, а теории основывались на гипотезах, не поддающихся экспериментальной проверке. Только с приходом в геологию современных методов химии, физики и математики появилась возможность физико-химического моделирования геологических процессов и научного подхода к познанию их химизма.

Наконец, необходимо иметь в виду особое место геологии в жизни человеческого общества. В сущности, развитие всех цивилизаций находилось в зависимости от умения людей находить и использовать минеральные богатства. В наш век научно-технической революции потребности общества в минеральном сырье неимоверно выросли. Расчеты показывают, что за послевоенную историю человечество извлекло из земных недр полезных ископаемых больше, чем за всю предыдущую историю. Тенденции роста потребностей общества в минеральном сырье пока еще сохраняются, входя в противоречие с сокращением темпов прироста его известных запасов в связи с постепенным исчерпанием легкооткрываемых месторождений полезных ископаемых, близких к земной поверхности. В результате перед геологией возникла необходимость перехода к поискам месторождений, залегающих в глубинах Земли. Эта задача на несколько порядков труднее и требует создания новой технологии, использующей все современные научные достижения геологии, геофизики и геохимии.

К сказанному следует добавить, что в геологии в последние полтора десятилетия происходит переоценка многих привычных понятий и представлений. Некоторые исследователи, развивающие идеи новой глобальной тектоники, иногда даже говорят о научной революции в современной геологии, аналогичной той, которая произошла в физике в начале нашего века. Основой возникающей в настоящее время новой системы взглядов является признание реальности происходящих в Земле грандиозных процессов дифференциации вещества, которые сопровождаются перемещениями его огромных масс и выделением колоссальной энергии и служат в конечном счете первопричиной всех геологических явлений. Впрочем, об этой новой, а в сущности основательно забытой старой,

концепции, более 35 лет назад писал классик нашей отечественной геологии А.Н.Заварицкий.

Привлекательность концепции глобальной тектоники определяется в первую очередь тем, что ее творцы стремятся создать единую картину развития Земли. Как указывал В.И. Вернадский, «никогда в истории человеческой мысли идея и чувство единого целого, причинной связи всех научно наблюдаемых явлений не имели той глубины, остроты и ясности, какой они достигли сейчас». Естественно, что составить единую картину развития Земли можно только при условии обобщения всех геологических, геофизических и геохимических знаний.

Таким образом, перед геологической наукой наших дней стоят две крупнейшие в ее истории взаимосвязанные задачи: создание единой концепции развития Земли и разработка научных основ новой технологии поисков глубокозалегающих месторождений полезных ископаемых. И при анализе современных проблем геохимии необходимо прежде всего основываться на этих генеральных задачах геологической науки. Однако не следует забывать, что по существу геохимическими являются и такие острые для человечества проблемы, как охрана среды и повышение продуктивности биосферы; общая особенность этих проблем состоит в их глобальном характере и непреходящем значении для судеб человеческой цивилизации.

Единая научная концепция развития Земли пока только начинает разрабатываться, хотя многие сторонники новой глобальной тектоники считают, что ее создание скоро уже будет завершено. Однако это не так. Теория глобальной тектоники в основном описывает в тектоно-физическом аспекте геологические события, произошедшие в просторах Мирового океана и зонах его сочленения с континентами за последние 300 млн. лет. События же предшествующих более чем 4 млрд. лет рассматриваются ею весьма-фрагментарно, на примерах отдельных областей земного шара, или не принимаются во внимание вообще. Из поля зрения исследователей этого направления, к сожалению, выпали крупные участки Земли с древней континентальной корой, так называемые внутриконтинентальные подвижные зоны, которые представляют собой скопление мелких плит и характеризуются геодинамическим режимом развития, отличающимся от режима развития крупных литосферных плит и зон их активного сочленения с океаном. Представляется, что в плане создания единой концепции развития Земли первостепенное внимание в ближайшем будущем должно быть уделено изучению тектонических, геохимических, петрологических и металлогенических особенностей начальных этапов истории Земли, а также закономерностей геологической эволюции, магматизма и металлогении ее подвижных зон (прежде всего внутриконтинентальных).

Рассматривая селективное выплавление легкоплавких компонентов из вещества мантии Земли и дегазацию этого вещества как главный геологический процесс, ведущий к образованию всех оболочек Земли, необходимо установить масштабы этого процесса и его особенности на различных этапах развития нашей планеты. Решение данной задачи для ранних этапов может быть достигнуто путем не только петролого-геохимического изучения древнейших геологических образований, но также сравнительных плането-логических исследований. Всестороннее изучение образцов лунных пород существенно расширило наши знания о начальных стадиях развития Земли, и нет сомнения, что результаты исследования горных пород Венеры и Марса будут важным дополнением к этой уникальной информации.

Среди земных образований наибольший интерес представляют древнейшие породы гранулитовой фации, анортозитовые, гранитные, базальтоидные и коматиитовые ассоциации. Фундаментальными исследованиями в этой области должны быть выявлены главные особенности металлогении протоконтинентов, и в частности их перспективность в отношении поисков железа, никеля, золота и урана. Недавние открытия гигантских месторождений железа в Бразилии и золота в Гане – весьма показательные примеры высочайшей продуктивности этих древнейших образований Земли.

Геохимический аспект исследований, направленных на создание единой концепции развития Земли, подразумевает прежде всего выявление условий и временных особенностей формирования литосферы, гидросферы и атмосферы, а также установление законов миграции и рассеяния атомов химических элементов при формировании этих внешних земных оболочек.

В.И.Вернадский писал, что «рассеяние элементов получило в нашем веке совершенно неожиданное значение, не только явилось обычным явлением, но должно считаться характерным свойством вещества нашей планеты». О масштабах этого явления можно судить по соотношениям запасов металлов в известных месторождениях и их количествах в первом километре материковой коры, в пределах которого и находится большая часть разведанных промышленных запасов. Типичным может считаться пример с медью. При 0,005% ее среднего содержания в земной коре количество меди в первом километре материковой коры составляет 2×10^{13} т, в то время как мировые запасы этого металла в известных месторождениях оцениваются пока в 5×10^8 т. Таким образом, соотношение концентрированной и рассеянной форм меди в земной коре составляет 1:40 000. Даже для такого распространенного элемента, как железо, оно составляет 1:20 000. А для ниобия, содержащегося в земной коре в чуть меньших количествах, чем медь (0,002%), соотношение концентрированной и рассеянной форм достигает 1:300 000.

Признавая доминирование рассеянных форм в веществе Земли, геохимия ставит одной из главных своих задач выявление закономерностей процессов рассеяния. В течение длительного времени изучение особенностей распределения химических элементов в различных породах и слагающих их минералах было одним из главных направлений геохимии, но на первых этапах ее развития эти исследования неизбежно носили статистический характер. Теперь же, с накоплением обширной информации, стал возможен генетический подход к установлению главных закономерностей рассеяния вещества.

Крупнейшей в геологии издавна считается проблема происхождения и рудоносности магматических горных пород, и прежде всего гранитоидов. Сложность этой проблемы определяется гигантскими масштабами распространения на Земле магматических пород и особенно гранитов, длительностью формирования их массивов, исчисляемой десятками миллионов лет, ограниченностью возможностей познания процессов петро- и рудогенеза, протекавших в глубинах Земли сотни миллионов лет назад при высоких температурах и давлениях, а также многообразием условий образования пород и руд сходного минерального и химического состава. Решение данной проблемы требует комплексного геолого-геохимического подхода при разумном сочетании строгого количественного геохимического анализа с широким геологическим осмыслением вопросов петрогенезиса и рудообразования.

Количественное изучение распределения редких и рудных элементов при дифференциации и кристаллизации интрузий магматических расплавов разного состава, геологического положения и размера показывает, что в геохимической истории этих элементов наряду с преобладающим их рассеянием по решеткам породобразующих минералов большое значение имеет их концентрация и миграция вместе с летучими компонентами магм в процессах эманационной дифференциации, масштабы и интенсивность которых определяют потенциальную рудоносность интрузивов. Геохимический анализ закономерностей рассеяния вещества в ходе эндогенных процессов оказывается наиболее полным при применении принципов геохимической и структурно-морфологической типизации магматических горных пород. В основу геохимической типизации в этом случае кладется генетический принцип: под геохимическим типом пород понимается группа пород, характеризующихся общностью условий и способа образования, что находит отражение в сходстве их химического, редкоэлементного и минерального составов и их приуроченности к определенным геодинамическим обстановкам.

С помощью структурно-морфологической классификации массивов изверженных горных пород можно разграничивать их в зависимости от глубины становления, размеров и уровня эрозионного среза. Изучение особенностей распределения редких элементов в

магматических породах разных геохимических типов показало, что наибольшие различия между ними отмечаются по уровням содержания в них калия, титана, стронция, бария, лития, рубидия, никеля, хрома и фтора: соотношения этих элементов в породах различных геохимических типов могут различаться в десятки тысяч раз. Геохимическая типизация пород, дополненная структурно-морфологической характеристикой образованных ими геологических тел, позволяет создать принципы геохимического картирования и пет-ролого-геохимические основы регионального и локального металлогенического анализа.

Генетические принципы, лежащие в основе геохимической типизации, дают возможность уверенно воссоздавать геодинамическую обстановку прошлого и с достаточной полнотой характеризовать химизм процессов рассеяния вещества на разных этапах развития Земли. Представляется, что развитие принципов геохимической типизации геологических тел в ближайшем десятилетии станет одним из важнейших направлений геохимии и завершится созданием единой системы геохимических полей рассеяния. Исследования по геохимической типизации геологических тел должны охватывать как магматические горные породы, так и осадочно-метаморфические комплексы, характеризуя в геохимическом плане геологические образования как на континентах, так и в океанах.

Создание единой системы геохимических полей рассеяния позволит количественно охарактеризовать закономерности распределения химических элементов в верхних оболочках нашей планеты и проанализировать особенности и интенсивность процесса дифференциации вещества мантии Земли на различных этапах ее истории. Этим геохимия внесет существенный вклад в разработку единой: научной концепции развития Земли.

Сформулированные нами задачи геохимии соответствуют тем задачам, которые предполагается решить в 80-х годах в рамках международной программы «Литосфера».

Сейчас наблюдается тенденция резкого возрастания роли геохимии в практической геологии. В век исчерпания фонда месторождений, выходящих на земную поверхность, и перехода практической геологии к поискам глубокозалегающих месторождений невольно вспоминаются, сказанные более 40 лет назад слова А.Е.Ферсмана о том, что поиски минерального сырья – по существу проблема геохимическая. Вполне естественно, что в разработке научных основ новой технологии поисков глубокозалегающих месторождений полезных ископаемых геохимия должна сыграть одну из главных ролей.

В Советском Союзе основной объем геохимических работ в практической геологии приходится на металлотрию и поиски по потокам рассеяния. Эти работы в настоящее время сводятся к геохимическому опробованию почв и донных отложений рек для отыскания участков повышенных концентраций рудных элементов в этих образованиях, возникающих благодаря разрушению коренных месторождений. С этой целью ежегодно отбирается свыше 10 млн. геохимических проб. За послевоенные годы с помощью таких методов открыты десятки месторождений цветных, редких и благородных металлов. Однако основанные на статистических закономерностях распределения вещества в поверхностных образованиях эти методы весьма ограничены по своим возможностям. Для создания научных основ геохимических методов поисков месторождений необходимо использование законов рассеяния и концентрирования атомов химических элементов в земной коре, и если законы рассеяния вещества могут быть поняты с позиций геохимической типизации геологических тел, то законы концентрирования вещества раскрываются при анализе физико-химических условий образования геохимических полей концентрирования, формирующихся в ходе эндогенных и экзогенных процессов.

Как уже было показано, в состоянии концентрирования находится лишь небольшая часть земных атомов. Вместе с тем в рудных залежах достигается очень высокая степень концентрирования вещества. Если среднее содержание рассеянной меди в породах составляет 0,005%, то минимальная ее концентрация в промышленных рудах – 0,5%. Иными словами, в медных рудах наблюдается 100-кратное концентрирование меди по сравнению с фоном рассеяния. В рудах же других цветных, редких и благородных металлов такое концентрирование может быть 100- и 1000-кратным. Естественно, что в природе кроме

участков столь интенсивного (промышленного) концентрирования могут встречаться геохимические поля со средним (10-100-кратным) и низким (до 10-кратного) уровнями концентрирования; таких полей значительно больше, и массы вещества, приуроченные к ним, по крайней мере на порядок превышают те, что сконцентрированы в промышленных залежах.

Систематика геохимических полей концентрирования основывается на генетических принципах. Применительно к эндогенным полям концентрирования первоосновой систематизации служит различная природа источников рудного вещества. С этой точки зрения можно различать поля, связанные с магматическими очагами (магматогенные), с интрателлурическими эманациями (интрателлурические) и вадозо-термальными растворами (гидротермально-метаморфогенные). Естественно, что геохимические поля концентрирования, образованные в результате деятельности этих различных по генезису потоков вещества и энергии, будут существенно различаться по структуре, составу, морфологии, масштабам и характеру процессов изменения вмещающих пород и уровням концентрирования химических элементов.

Магматогенные поля концентрирования рудных и редких элементов возникают при дегазации потенциально рудоносных интрузий. Работы последних лет позволили выявить геохимические критерии, потенциальной рудоносности магматических пород. Среди них особенно привлекательными оказались насыщенные фтором и водой светлые редкометальные граниты (плюмазитовые редкометальные лейкограниты) и обогащенные всеми летучими (H_2O , CO_2 , Cl , S , F , B) калиевые базальтоиды (латиты) и их кислые производные (граниты латитового ряда). Несмотря на то, что эти породы составляют всего 1/10 обнажающихся на континентах гранитоидов, с ними связывается более $\frac{3}{4}$ всех, известных магматогенных месторождений рудных и редких элементов. Развиты они почти исключительно в областях сочленения континентов с океаном и во внутриконтинентальных подвижных зонах. Наиболее высокой, рудной продуктивностью отличаются интрузии, формировавшиеся и кристаллизовавшиеся на глубинах 5-6 км от поверхности Земли. Длительность и многоэтапность процессов их дегазации определяют множественность и полихронность образования геохимических полей концентрирования как в теле самой интрузии, так и во вмещающих ее породах. Поэтому в основу классификации магматогенных геохимических полей концентрирования положен принцип стадийности процессов дегазации продуктивных интрузий. Согласно этому принципу различают геохимические поля концентрирования магматического, пневматолитового и гидротермального этапов, причем могут наблюдаться как поля, отличающиеся интенсивным концентрированием рудного вещества (рудные залежи), так и поля с более низкими уровнями концентрирования.

Естественно, что геохимические поля концентрирования, образовавшиеся в результате дегазации магматических расплавов, будут различаться в зависимости от геохимического типа исходных магм, условий и интенсивности их дегазации. Изучение и описание геохимических полей концентрирования разного генезиса позволят создать петролого-геохимические основы регионального и локального металлогенического анализа, без которого немыслимо предсказание местонахождения залежей полезных ископаемых. Вот почему разработку единой теории геохимических полей концентрирования следует рассматривать как одну из важнейших задач геохимии, направленной на создание научных основ поисков глубокозалегающих месторождений минерального сырья.

Исследование условий дегазации и остывания магматических очагов позволит вместе с тем более полно оценить перспективы использования тепла Земли, значительно шире и глубже изучить термический режим земных недр и создать методы оценки потенциальной энергетической продуктивности областей молодого вулканизма. Можно полагать, что уже в недалеком будущем роль тепла Земли в энергетическом балансе человечества существенно возрастет.

Интенсивное изъятие полезных ископаемых из недр быстро приближает момент истощения запасов некоторых из них, например нефти. Одновременно в горнодобывающей промышленности происходит усложнение и удорожание добычи минерального сырья,

снижаются требования к разрабатываемым рудам и в первую очередь в отношении допустимых пределов содержания металлов в рудах. Еще в начале нашего века рентабельным считалась добыча руд с содержанием меди не менее 4%, в настоящее же время среднее содержание меди в добываемых рудах составляет 0,5%. С другой стороны, в горнорудной промышленности намечается тенденция добычи минерального сырья со все больших глубин. Так, в Витватерсранде - центре золотодобывающей промышленности ЮАР – горные выработки ушли на глубину 2,5-3 км. Возникшие в связи с этим горнотехнические трудности привели к тому, что добыча золота здесь снизилась в последние годы на 30%.

Указанные тенденции предопределяют необходимость решения ряда важных геохимических прикладных проблем. К ним относятся изучение физико-химических основ комплексной переработки минерального сырья, замена исчерпываемых традиционных видов минерального сырья новыми и, наконец, создание принципиально новых геотехнологий добычи сырья.

В частности, неизбежность роста доли высокозольных каменных углей в энергетическом балансе выдвигает проблему их комплексной переработки. Прежде всего возникает задача разумного использования отходов от сжигания углей – золы и полезных компонентов, выбрасываемых с дымом. Например, зола некоторых бурых углей содержит до 10% железа. В образующихся при сгорании углей выделениях железа есть примеси титана, марганца и ванадия. В золе некоторых типов бурых углей содержится до 25-30% глинозема. Золой многих углей включают различные редкие металлы, извлечение которых иногда оказывается вполне рентабельным (уран, германий, ванадий, молибден и др.).

Не менее важная задача – физико-химический анализ технологии сжигания углей. При существующих температурных режимах этого процесса с дымами крупных ТЭЦ в атмосферу выбрасываются значительные количества N и S, падающих на землю в виде азотнокислых и сернокислых дождей. Вместе с этими вредными примесями в атмосферу выбрасываются значительные количества урана, германия, золота, цинка и других металлов. Если уменьшение в дымах доли вредных примесей может в какой-то мере регулироваться условиями сжигания углей, то извлечение полезных компонентов требует разработки специальных технологий.

Проблема создания новых геотехнологий добычи минерального сырья исследуется уже давно. Начавшаяся в ряде стран добыча урана, меди, калия и других элементов путем подземного выщелачивания и необходимость широкого перехода в будущем к подобной эксплуатации глубокозалегающих месторождений различных металлов требуют изучения физико-химических условий названного процесса; речь идет об исследовании форм нахождения полезных компонентов, условий их перевода в растворы и способов концентрирования. Важное направление, облегчающее разработку принципов подземного выщелачивания, – физико-химическое моделирование с помощью ЭВМ, позволяющее находить оптимальные составы и концентрации растворителей.

Большой интерес также представляет развитие принципов и методов рудной геомикробиологии, а также разработка физико-химических и микробиологических методов повышения нефтеотдачи продуктивными пластами и перевода в подвижное состояние газогидратов.

В наши дни человек во все большей степени сталкивается в своей деятельности с биогеохимическими проблемами. Созданная основоположником геохимии В.И. Вернадским и интенсивно разрабатывавшаяся его учеником А.П.Виноградовым биогеохимия в последние годы привлекла к себе всеобщее внимание. Среди множества биогеохимических проблем наибольшее внимание необходимо уделить охране окружающей среды и повышению продуктивности биосферы - проблемам, затрагивающим интересы всего человечества.

Неконтролируемое развитие промышленности во многих странах приводит к ее глобальному воздействию на окружающую среду. По-видимому, самой страшной опасностью ближайшего будущего следует считать угрозу разрушения или уменьшения мощности озонового слоя Земли, прикрывающего все живое на земных континентах от губительного влияния

жесткого космического излучения. Образовавшийся всего 400 млн. лет назад, озонный слой предопределил возможность выхода жизни на поверхность континентов и ее бурный расцвет в последние 150 млн. лет. Изучение свойств этого слоя и условий его сохранения – первостепенная задача.

Многие исследователи обращают внимание на опасность увеличения в атмосфере концентрации углекислоты. По существующим подсчетам, содержание CO_2 в атмосфере увеличивается примерно на 0,4% в год. Сжигание топлива поставляет ежегодно 5×10^9 т CO_2 , из которых половина остается в атмосфере, половина поглощается океаном и биомассой Земли. В связи с ожидаемым трехкратным увеличением сжигания угля в ближайшие 50 лет, концентрация CO_2 в атмосфере будет расти быстрее, чем в середине XX в. Связанные с этим неизбежные изменения климата должны заблаговременно прогнозироваться.

В эпоху интенсивного развития технологических процессов, характеризующихся большими массами токсичных отходов, возникает сложнейшая задача их захоронения. Особенно это относится к химической промышленности и атомной энергетике. Для захоронения их отходов необходимо найти природные или создать искусственные среды, вынос токсичных компонентов из которых практически исключался бы.

Геохимия должна принять активное участие и в оценке возможных последствий ядерного конфликта, угроза которого в последние годы возросла благодаря гонке вооружений.

Важной проблемой современной биогеохимии следует считать разработку мер по увеличению продуктивности биосферы. Существующие расчеты показывают, что человечество использует потенциальные возможности биосферы всего на 10-15%. Задачи повышения продуктивности биосферы особенно актуальны для нас теперь, когда страна приступила к осуществлению Продовольственной программы. В первую очередь это касается проблемы плодородия почв. Ее решение для нашей страны важно в связи с более трудными, чем в других развитых странах, агроклиматическими условиями земледелия и низким потенциальным плодородием почв многих районов. Необходимо быстрое улучшение структуры почв, их агрофизических и агрохимических свойств, повышение биологической активности и устранение дефицита нужных растениям химических элементов.

Коренного преобразования почв и резкого подъема их плодородия нельзя достичь только путем внесения даже больших доз минеральных удобрений. Несколько лет назад группой Ленинградских геохимиков, почвоведов и землеустроителей был разработан новый агрохимический метод преобразования почв путем внесения в них значительных количеств (100-150 м³/га) местных осадочных пород, содержащих различные необходимые растениям элементы. Ленинградцы использовали для этого кембрийскую глину, оболочный песок, диктионемовый сланец, глауконитовый песок, а также некоторые производственные отходы. Практическому применению агрогеохимического метода предшествовало дочвенно-агрогеохимическое картирование. Оно позволило охарактеризовать качество и состав почв и местных осадочных пород, намечавшихся для использования в качестве агроруд. Их добавка позволила значительно увеличить урожайность ряда культур и показала экономическую рентабельность агрогеохимического преобразования почв.

Для поднятия плодородия почв не меньшее значение имеет их известкование. По имеющимся подсчетам, общая площадь земель, нуждающихся в известковании, достигает у нас в стране 100 млн. га, из которых 70% приходится на долю пашни. При норме расхода известковых материалов в 4-6 т/га общее количество требующихся известковых материалов достигает 400-600 млн. т. Принимая во внимание гигантский спрос сельского хозяйства на известь, надо специально изучить вопрос об использовании для известкования кислых почв золы бурых углей, накапливающейся вокруг крупных ТЭС в виде миллионов тонн никому не нужных отходов и местами содержащей 5-40% CaO . Кроме извести эти золы содержат калий, фосфор, бор, медь и другие микроэлементы, а их силикатная часть должна способствовать улучшению агрофизических свойств почвы.

Старые крестьянские приемы пескования, глинования и известкования почв в свете современных подходов к направленному изменению агрофизических и физико-химических

свойств почвы становятся составной частью широкой проблемы преобразования низкоплодородных почв в высокопродуктивные. Решение этой комплексной агрогеохимической проблемы особенно важно для таких «трудных» в сельскохозяйственном отношении областей, как Нечерноземье, Сибирь и Дальний Восток.

Важной агрогеохимической задачей следует считать и определение оптимальных концентраций в почвах азота, калия, фосфора и микроэлементов применительно к разным сельскохозяйственным культурам, климатическим зонам и типам почв.

Решение всего комплекса проблем современной геохимии может быть обеспечено только на основе совершенствования методов анализа минерального вещества и широкого использования в геохимических исследованиях вычислительной техники. В практической геохимии необходимо как можно быстрее переходить к широкому применению современной спектральной, рентгеноспектральной, атомно-абсорбционной и нейтронно-акти-вационной аппаратуры, позволяющей в максимальной степени автоматизировать все стадии процесса анализа минерального вещества, включая пробоподготовку, регистрацию аналитических сигналов и их пересчет на ЭВМ. В теоретической и экспериментальной геохимии, кроме названной, нужна аппаратура для глубокого изучения структуры и состава минерального вещества, а также процессов, протекающих при высоких температурах и давлениях. Современная вычислительная техника должна использоваться в двух главных направлениях: автоматизированной обработке геохимической информации и физико-химическом моделировании процессов минералообразования методами оптимального программирования.

Более 60 лет назад, начиная свои лекции в Сорбонне, В.И.Вернадский назвал геохимию наукой XX в. За прошедшие с того времени десятилетия геохимия стала важнейшей составной частью нашего научного знания и показала, что именно она может решить многие труднейшие проблемы, стоящие перед человечеством.

Л.В. Таусон

СЛОВО В ЗАЩИТУ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ
(Статья опубликована в журнале «Природа», 1989, № 9)

Отсутствие заметных успехов в научно-техническом прогрессе страны во многом определяется неправильным пониманием роли и места науки в нашем обществе. Как заметил А. Б. Мигдал, даже руководители страны «либо не слушают ученых, либо отбирают советы, совпадающие с их собственным мнением, либо выслушивают и поступают по-своему»¹. Одна из причин этого – сохранение дефицита доверия, характерного для нашего общества еще со сталинских времен.

Более того, ученых все чаще и чаще обвиняют в тех бедах, которые обрушились на нашу страну, особенно в области экономики и экологии. Как ни странно, негативное отношение к науке наиболее ярко проявляется в писательской среде, которая сейчас весьма активно формирует общественное мнение. Пример тому – выступление С. П. Залыгина на пленуме правления Союза писателей СССР в январе 1989 г. Он заявил, что колоссальную ответственность за создавшееся положение несет не только бюрократическая система, безраздельно владеющая природными ресурсами, но и наука. И дальше: «В последнее время целые академические институты оказались в кармане у того или иного ведомства, потеряли свою самостоятельность. Они являются служанками министерств. Министерство выдвигает ту или иную проблему, а наука задним числом ее обосновывает»². И уж совсем как приговор воспринимаются слова из обращения пленума правления Союза писателей к Академии наук: «Советские люди доверяют ученым. Но не чувствуете ли вы, что это доверие в столь ответственные для наших судеб годы перестройки приближается к той грани, за которой уже начинается и недоверие»³.

Откуда этот менторский тон и упреки? Очевидно, дефицит доверия и связанное с ним непонимание места науки в обществе родились не сегодня. Они являются тяжелым пережитком того времени, когда разгрому подверглись многие научные школы и даже целые науки, когда физически уничтожались лучшие ученые. Охаивание науки, в особенности академической, продолжалось и после Сталина. Достаточно вспомнить Н.С.Хрущева, который считал, что Академия наук в ее нынешнем виде нужна была царю, а нам она не нужна. И это – мнение главы государства об ученых, создавших ядерное оружие и современную ракетную технику в технически отсталой, по сути, стране!

С тех пор «вытирать ноги» об академическую науку, как недавно выразился Р.З. Сагдеев, стало модно.

Автор этих строк проработал в Академии наук более 40 лет. В качестве ученого секретаря помогал А.П.Виноградову в организации Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского в Москве, более 30 лет возглавлял Институт геохимии им.А.П.Виноградова в Иркутске. Будучи знаком со многими исследовательскими учреждениями Академии наук, я могу с полной ответственностью заявить, что среди известных мне академических институтов «служанок министерств» нет. Да, многие из них работали в тесном контакте с теми ведомствами, которые ковали для нашей Родины ракетно-ядерный щит. Но прошло время, и все они вернулись к фундаментальным исследованиям. Например, как очевидец, могу засвидетельствовать, что в самые горячие годы работы над атомной бомбой А.П.Виноградов сознательно и добровольно повернул все научные силы руководимой им сугубо мирной Лаборатории биогеохимических проблем АН СССР на аналитическое обслуживание коллектива, возглавлявшегося И.В.Курчатовым. И считал возможным сократить объем этих аналитических работ и вновь развернуть в институте геохимические исследования только после того, как дело было сделано. Коллектив института всегда верно служил народу. И вообще, не

¹ Мигдал А. // Лит. Газета. 1989. 4 января.

² Залыгин С. // Там же. 25 января.

³ Обращение к Академии наук СССР // Там же.

следовало бы Союзу писателей печальный пример взаимоотношений Института водных проблем АН СССР и бывшего Минводхоза СССР распространять на все академические учреждения.

Можно предположить, что Академию наук скоро обвинят и в пробуксовке научно-технического прогресса в стране. Первые реплики уже слышны. Однако критикам не мешало бы усвоить, что по расходам и численности занятых на долю академической науки приходится лишь 5 % от всей науки. Львиная же доля ассигнований отдана так называемой отраслевой, а точнее ведомственной науке. Между тем, ученые Академии - самый квалифицированный коллектив научных работников. Докторов наук здесь в среднем – 10-15%, кандидатов – 50-60% (в отраслевой науке докторов всего 1-2%, а кандидатов – 15-20%). Коллектив Академии по праву можно считать цветом советской науки. И тем обиднее не только недоверие к этому передовому отряду ученых, но и отсутствие должного внимания к его нуждам со стороны руководителей страны.

Россказни о высокой зарплате ученых не соответствуют действительности. Средняя зарплата в институтах Академии составляет 160 - 170 руб. в месяц - на 50 руб. меньше, чем в целом по стране. Высококвалифицированные старшие научные сотрудники - кандидаты наук - получают столько же, сколько шоферы автобусов, а доктора наук могут только мечтать о зарплате бульдозеристов Минводхоза.

Два года назад Госкомтруд нанес ученым чувствительный удар, проведя без их согласия так называемую реформу зарплаты. У институтов были ликвидированы фонды качественного роста, несмотря на то, что они увеличивали годовой фонд зарплаты всего на 0,25 %. (Типичный пример чиновничьего крохоборства!). В результате руководство академических институтов лишилось возможности повышать зарплату научным сотрудникам после защиты ими диссертаций или за долголетнюю работу. Ситуация усугубилась еще и тем, что ученые советы институтов были лишены возможности влиять на подбор научных кадров.

Сегодня из-за низкой зарплаты научных сотрудников и отсутствия перспектив ее повышения по мере роста квалификации начался отток наиболее способной молодежи в научно-технические кооперативы, где часто за ту же работу можно получить вдвое-втрое большую зарплату. А число таких кооперативов растет очень быстро. Например, в Новосибирском академгородке в начале 1989 г. было 137 кооперативов, в том числе 47 научно-технических.

Думается, правительству необходимо срочно рассмотреть вопрос об оплате труда ученых и приравнять ее хотя бы к оплате труда рабочих высшей квалификации,

О невнимании к жизненным нуждам работников Академии можно судить по скудости социальной сферы в академгородках. В этом отношении наиболее показателен пример Академгородка, в котором автор живет почти 25 лет. В очереди на жилье в нем стоит более 1000 семей. Академгородок расположен в 12 км от центра Иркутска. В нем нет ни спортивных сооружений, ни кафе или ресторана, ни мест для внешкольных занятий детей, ни пионерлагеря, не говоря уже о доме ученых и профилактории. И в довершение всего академгородок Иркутского научного – самый голодный микрорайон одного из самых голодных городов Сибири.

Не меньшей бедой академической науки, проистекающей от невнимания к ее нуждам, является отсутствие приборов, позволяющих вести исследования на современном уровне. Наша промышленность по производству оборудования для научных целей отстала от промышленно развитых стран на десятилетия. И если мы хотим вести фундаментальные исследования на современном уровне, необходимы прежде всего крупные средства в валюте для закупки нужных приборов за границей. При этом институтам необходимо ежегодно выделять определенные суммы в валюте и дать право их накапливать для приобретения крупных и дорогостоящих приборов, а также беспрепятственно расходовать на закупку реактивов и запасных частей к импортным приборам. Минимальной представляется сумма в тысячу инвалютных рублей первой категории на одного научного сотрудника в год. Это, конечно, очень мало. Ведь американцы считают, что для обеспечения приборами одного ведущего научного сотрудника нужно ежегодно не менее 100 тыс. долл. Но и 1 тыс. руб. в год все-таки лучше, чем ничего.

Вместе с тем, в связи с развитием у нас научных центров, объединяющих несколько академических институтов, следовало бы подумать о парках импортного оборудования общего пользования.

Но главной бедой Академии остается то, что ни руководство страны, ни широкая общественность не понимают функций, задач и сфер ответственности академической науки. Основной задачей академической науки всегда было и будет производство научных знаний – фундаментальные исследования. Это принципиально отличает ее от отраслевой науки, задачей которой являются прикладные разработки: создание новых и усовершенствование старых технологий и машин, получение новых конструкционных материалов и веществ. Подобное соотношение целей фундаментальной и отраслевой науки общепризнанно во всем мире.

Рассматривая место науки в современном обществе, необходимо понимать, что в фундаментальных исследованиях занята меньшая, но наиболее квалифицированная часть ученых. Большая же их часть занимается применением накопленного человечеством научных знаний – прикладными разработками.

При этом производством научных знаний обычно заняты одни научные учреждения, а их применением – другие. Совмещать это целесообразно лишь в том случае, если полученные научные результаты сразу можно использовать в наукоемкой технологии повышенной сложности, недоступной промышленному производству. В целом же требовать от научных учреждений, занимающихся производством знаний, проводить одновременно прикладные разработки неправомерно – это неизбежно приведет к ослаблению фундаментальных исследований.

Такие требования неразумны и по той причине, что научные учреждения, ведущие фундаментальные исследования и прикладные разработки, совершенно различны по структуре, кадровому составу, масштабам и уровню финансирования.

В научных учреждениях, ведущих фундаментальные исследования, главной структурной единицей является лаборатория, в которой нескольким научным сотрудникам помогает небольшое число вспомогательного персонала. Эффективность работы лаборатории определяется прежде всего творческими возможностями сотрудников и их научного лидера – заведующего лабораторией, квалификацией вспомогательного персонала и обеспеченностью научным оборудованием. Исследования, ведущиеся на лабораторном уровне, завершаются обобщением полученных данных и их публикацией в научной печати. Фундаментальные исследования обычно ведутся длительное время: можно привести десятки примеров, показывающих, что крупные результаты чаще всего получаются в результате длительных и целеустремленных (задуманных, а не запланированных!) исследований.

В учреждениях, ведущих прикладные разработки, наряду с научными подразделениями и информационной службой на равных правах существуют конструкторские и технологические бюро, а также опытные производства, предназначенные для отработки технологических регламентов. Кроме того, во многих случаях создаются дочерние производственные фирмы, которые организуют небольшие производства, дающие значительные прибыли.

Естественно, что для проведения обширных научно-технических разработок требуется намного больше средств и людей, чем для фундаментальных исследований. Здесь, помимо научных сотрудников и обслуживающего их вспомогательного персонала, нужен значительный штат инженеров-конструкторов, технологов, высококвалифицированных рабочих и экономистов.

Научно-технический прогресс выражается в разработке и применении на практике новых технологий, машин, материалов и веществ. Поэтому отраслевую науку, ведущую прикладные разработки, принято считать главным его двигателем. Но беда в том, что вся отечественная отраслевая наука давно уже отдана в бесконтрольное управление промышленным министерствам, которые превратили ее в свои информационные придатки и «пожарные команды», ликвидирующие технологические и технические прорывы на предприятиях той или иной отрасли. В результате отраслевая наука, призванная разрабатывать новые технологии и машины, стала, по

милости министерств, ведомственной наукой, совмещающей функции заводской науки, проектных организаций и ведомственных информационных центров.

Конечно, в некоторой степени подобную трансформацию отраслевой науки промышленными министерствами можно оправдать. При характерных для нашей промышленности гигантизме и устарелом оборудовании работа по разумной рационализации огромных производственных комплексов необходима. Нельзя оправдать другое: низкий качественный уровень и раздутые штаты ведомственной науки, бесконтрольность ее научной деятельности и, главное, поглощение львиной доли средств, выделяемых государством на научно-технический прогресс. (Кстати, разработки ведомственной науки, необходимые промышленным производствам, должны были бы оплачиваться последними из их собственных средств, а не за счет государства).

Итак, ни академическая, ни отраслевая наука, превратившаяся в ведомственную, не могут отвечать за научно-технический прогресс в стране. Именно в этом, на наш взгляд, главная причина пробуксовки научно-технического прогресса, имеющего первостепенное значение для успеха перестройки.

Академическая наука не может не уделять главное внимание фундаментальным исследованиям, а отраслевая – вынуждена сосредоточиться на совершенствовании действующих производств, дающих пока главную долю валового национального продукта. Естественно возникает вопрос: как же интенсифицировать научно-технический прогресс?

Чтобы правильно ответить на него, нужно четко определить, какими должны быть научные организации, чтобы они могли с максимальной эффективностью осуществлять прикладные разработки, направленные на создание новых технологий, машин, материалов и веществ. Прежде всего, они ни в коем случае не должны подчиняться ведомствам, как административно, так и финансово. Вместе с тем они должны обладать такой структурой, в которую, кроме научных лабораторий, органично вписались бы конструкторские бюро, достаточно мощные опытно-производственные подразделения, информационные и технико-экономические отделы, а также различные хозрасчетные предприятия, способные выпускать опытные партии новой продукции.

У нас в стране имеются отдельные институты (и в ведомствах, и в Академии наук), которые по своей структуре и задачам близки к подобным учреждениям. Прежде всего, это созданные еще по декретам В.И.Ленина Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е.Жуковского, Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова, Всесоюзный институт минерального сырья, Физико-химический институт им. Л.Я.Карпова и другие институты, ведущие преимущественно прикладные разработки. Благодаря замечательным традициям они в значительной степени сохранили ту нацеленность на новое, которую заложили в них их организаторы – крупнейшие ученые и патриоты. С этих позиций их не могли сбить даже всемогущие министерства-хозяева.

В известной мере к учреждениям, эффективно совмещающим фундаментальные и прикладные исследования, относятся Институт атомной энергии им. И.В.Курчатова, Энергетический институт им. Г.М.Кржижановского, Институт электросварки им. Е.О.Патона АН УССР, Институт высоких температур АН СССР, Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт, Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт механической обработки полезных ископаемых и ряд других, в отношении которых Академия наук «осуществляет методическое руководство».

Частично проблемы вневедомственной отраслевой науки решены в области медицины (Академия медицинских наук) и сельского хозяйства (Всесоюзная академия сельскохозяйственных наук им. В.И.Ленина). Однако, лишённые технического крыла, эти вневедомственные отраслевые академии развиваются с большим трудом из-за недостаточной оснащённости современным оборудованием.

И вообще, единой продуманной вневедомственной системы научных учреждений, главная задача которых – прикладные исследования и разработка новых технологий, техники и материалов, у нас в стране нет. Вопрос о ее создании следует решать незамедлительно.

Если мы хотим ускорить научно-технический прогресс, необходимо срочно создать вневедомственную Академию технических наук, подчиненную непосредственно Совету Министров СССР. На учреждения этой Академии следует возложить разработку новых технологий, машин и материалов, начиная от их научных основ и кончая технологическими регламентами новых производств. Научные организации новой Академии должны работать в тесном контакте с учреждениями АН СССР, главной задачей которых останутся фундаментальные исследования.

При наличии такой вневедомственной системы научных учреждений, ведущих прикладные разработки, правительство могло бы возложить на них решение крупных научно-технических проблем, имеющих важное значение для перспективного развития народного хозяйства нашей страны и стран СЭВ.

Организовав Академию технических наук, можно было бы при ее институтах (или непосредственно при самой Академии) создать серию небольших предприятий, работающих на основе новых, высокопроизводительных технологий и выпускающих продукцию на уровне мировых стандартов. В роли таких фирм могли бы выступать и научно-технические кооперативы. Все они составили бы конкуренцию нашим промышленным мастодонтам и заставили бы их активнее внедрять новые научно-технические разработки.

Создание Академии технических наук не потребует больших дополнительных ассигнований и может быть проведено в достаточно сжатые сроки. Туда могут быть переданы упоминавшиеся ведомственные институты, по уровню вполне сопоставимые с учреждениями Академии наук, а также межведомственные научно-технические комплексы. Кроме того, в нее могли бы войти и некоторые институты оборонного профиля. Наконец, неплохо было бы на достаточно высоком уровне пересмотреть раздутые государственные расходы на ведомственную науку и перевести ее на полное самофинансирование, а освободившиеся средства передать Академии технических наук. Все это позволило бы довольно быстро ликвидировать прорыв, который возник в стране в связи с несовершенством структур управления наукой и техникой.

Но, к сожалению, центральные ведомства, и прежде всего Госкомитет по науке и технике, решили иначе. Для устранения ясной всем пробуксовки научно-технического прогресса они надумали принудительно утилитаризировать академическую науку. В конце прошлого года директивно была отменена существовавшая десятилетия и вполне оправдавшая себя практика финансирования научных организаций из госбюджета. Одновременно предписывался переход к целевому финансированию конкретных программ, тем и так называемых инициативных поисковых исследований.

Существовавшая прежде система планирования и финансирования науки за счет госбюджетных средств предусматривала определение Президиумом АН СССР основных направлений научной деятельности академических институтов, их корректировку при регулярных комплексных проверках, а также право руководителей институтов и лабораторий ежегодно планировать конкретную научную тематику в рамках утвержденных направлений. Все это позволяло вести долговременные фундаментальные исследования, конечный результат которых мог предвидеть только сам ответственный исполнитель и руководитель, лучше всех знакомые с предметом исследований.

Подобная практика планирования была достаточно демократичной и основывалась на доверии к ученым. Но в последнее время, когда началась регламентация планирования и финансирования институтов АН СССР вышестоящими организациями, администрирование, монополизм и волюнтаризм расцвели махровым цветом.

Так, основой нового принципа планирования и финансирования является предписание ГКНТ по распределению госбюджетных ассигнований на науку. Судя по этому документу, Академии наук, ее региональным отделениям и Академиям наук союзных республик предстоит существенно расширить прикладные разработки по государственным планам развития научно-технического прогресса (т.е. взять на себя функции отраслевой науки).

Одновременно «для более полного использования потенциала академических учреждений» им предписывается проведение работ по хоздоговорам с министерствами, ведомствами, объединениями и другими организациями. Таким образом, на Академию наук не только переключается часть функций отраслевой науки, но обязательными хоздоговорами (составляющими около 30 % бюджета) предопределяется частичное превращение ее в «служанку министерств», предприятия которых, как показывает практика хозрасчета, стремятся свести к минимуму расходы на науку.

Впрочем, прикладная направленность просвечивает и в тех приоритетных направлениях фундаментальных исследований, которые вначале формируются Президиумом Академии наук, а затем утверждаются директивными органами. В перечне государственных (общеакадемических) программ фундаментальных исследований уже в названии разделов легко просматривается их прикладной смысл. Так, единственная программа химического профиля называется «Новые вещества и материалы, процессы их получения и обработки». Прикладной акцент часто виден и в комплексах фундаментальных исследований региональных отделений Академии наук. Пример – программа «Сибирь», осуществляемая СО АН в целях развития этого региона. Автор курирует выполнение двух ее подпрограмм и может вполне компетентно судить о доле прикладных аспектов в них.

Возможность проведения фундаментальных исследований, не регламентированных директивными программами, ограничивается разделом инициативных поисковых исследований. Однако на них приходится не более 30 % госбюджетных ассигнований, выделяемых академическим институтам. В целом же при новом порядке финансирования прикладные разработки в бюджетах и планах академических институтов будут составлять, по-видимому, около 50 %. Иными словами, фундаментальные исследования в стране при новом порядке планирования и финансирования сократятся вдвое.

Естественно, что члены Академии, ответственные за развитие фундаментальных наук, не могут согласиться с этим. Прежде всего, подобная утилитаризация академической науки не исправит положения с научно-техническим прогрессом, так как его конечным результатом должны быть регламенты новых промышленных технологий, серии новых машин и опытные партии новых материалов, чего Академия наук не может дать при всем желании. Но, что самое главное, это нанесет непоправимый вред отечественным фундаментальным исследованиям.

В предложенном новом порядке планирования и финансирования значительное внимание уделяется конкурсному планированию. В общем, конкурсный принцип можно только приветствовать. Однако анализ конкретной ситуации показывает, что осуществить его на практике невозможно. Так, Академии наук предписано определять конкретную тематику по каждой программе, распределять выделенные для их реализации средства, отбирать научные организации-исполнители и оценивать полученные результаты специально создаваемыми для этого научными советами.

Но, проводя такие конкурсы, необходимо оговорить «правила игры». Во-первых, сравниваться должны сравнимые вещи; во-вторых, «судьи», проводящие конкурс, должны быть, с одной стороны, компетентны, а с другой – объективны (хотя бы материально не заинтересованы в результатах конкурса); в-третьих, распределяемые средства должны быть доступны всем участникам конкурса. При распределении дополнительных ассигнований, выделенных Академией наук в начале этого года, ни одно из этих «правил» выполнено не было. Распределение проводилось главным образом «кураторами направлений», забиравшими себе львиную долю ассигнований, а также выделявшими крупные суммы тем организациям, представители которых громче всех убеждали в достоинствах своих программ. В результате институты сходного профиля получили дотации, различающиеся почти на порядок, причем дотации столичным учреждениям оказались с фондом зарплаты, а периферийным – без него. (Возникают опасения, что при подобной «конкурсной системе» произойдет ограбление периферийной академической науки, создание которой далось таким огромным трудом).

Наконец, предписанный конкурсный порядок планирования и финансирования академической науки осложняется разными источниками финансирования научных учреждений

АН СССР, ее региональных отделений и республиканских академий. В целом, прошедшее распределение показало, что новая система ведет к монополизации в отдельных разделах науки и бюрократизации планирования, делает умение составлять бумаги фактором более важным, чем научная сущность предлагаемых программ.

Выход из сложившейся ситуации видится в незамедлительном формировании новых структур управления отраслевой наукой, выведенных из подчинения ведомств. Только после этого станет целесообразным усовершенствование планирования и финансирования каждого из звеньев науки: академической, вневедомственной отраслевой и ведомственной. И этим усовершенствованием должны заняться сами ученые.

Прежде всего, необходимо директивно определить уровни государственных ассигнований на развитие главных звеньев советской науки - академической и отраслевой. В развитых странах на науку ежегодно выделяется 2,5-3 % валового национального продукта (ВНП). Принимая во внимание отставание отечественной отраслевой науки и то, что один процент ВНП у нас намного ниже, чем в этих странах, целесообразно увеличить ассигнования на науку до 5 % ВНП, что составит около 45 млрд руб.

При этом, по примеру других стран, на развитие фундаментальных исследований в области естественных и общественных наук следует выделять 10-12 % этих средств (около 5 млрд. руб.), в том числе не менее 100 млн. инвалютных рублей первой категории для закупки импортного оборудования. Все остальные государственные ассигнования на науку (около 40 млрд.руб.), включающие не менее 1-1,5 млрд.руб. инвалютных средств, должны быть направлены на развитие вневедомственной отраслевой науки, ведущей прикладные разработки, в первую очередь учреждениям предлагаемой Академии технических наук, Академии медицинских наук, ВАСХНИЛ и научно-исследовательскому сектору вузов.

Естественно, что в дальнейшем учреждения этих академий и их дочерние предприятия сами будут зарабатывать деньги. Кроме того, их материальное благополучие будет укрепляться правительственными заказами на решение срочных научно-технических проблем. Однако основу их существования должен составлять госбюджет.

В комплексе задач современной науки несколько особняком стоят проблемы экологии. О них сейчас очень много пишут и говорят. Но при этом писатели и публицисты, в которых забота о природе пробудилась только в последние годы, часто забывают, что об этих проблемах намного раньше начали говорить ученые, несправедливо обвиняемые сейчас в невнимании к экологии. И о кислых дождях, и о парниковом эффекте, и о многих других процессах, угрожающих природе, ученым известно уже давно. Они обращались со своими предупреждениями и к руководителям ведомств, и непосредственно в правительство. Но, как и сейчас, ответом на все эти «наскоки» ученых было молчание. Оно, как правильно заметил С.П.Залыгин, и сейчас сильнее гласности.

Так, многим казалось, что постановление правительства о прекращении проектных работ по переброске северных рек на юг может служить примером того, что общественность сильнее аппарата. Но в проекте долгосрочной государственной программы охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов СССР на тринадцатую пятилетку и на перспективу до 2005 г. в разделе о водных ресурсах, составлявшемся тем же Минводхозом, основой проекта являются три пункта: в настоящее время водозабор составляет 360 км³; водные ресурсы южного склона страны практически исчерпаны; к 2005 г. водозабор достигнет 420-430 км³.

А вывод из этих «объективных» пунктов напрашивается один: к 2005 г. потребуется дополнительно 60-70 км³ воды, которую можно будет взять только из рек северного склона. Вот вам и отказ от идеи о переброске рек! Общественность кричит, а Минводхоз молчит, гнет свою линию и закладывает тезис о необходимости переброски северных рек в государственную экологическую программу.

Поскольку большинство экологических проблем по существу являются геохимическими, автору, представляющему в Академии геохимию, эти проблемы известны достаточно хорошо. До сих пор главная трудность в экологии связана с упорным нежеланием бюрократического аппарата

ведомств допускать кого-либо к материалам о составе газопылевых выбросов и других отходов промышленных производств. Даже вездесущему Госкомгидромету далеко не всегда удается получить эти материалы. Но это только одна сторона дела.

С другой стороны, при решении экологических проблем требуются объективная оценка экологической ситуации (мониторинг и экологическая паспортизация), разработка технологий нейтрализации и утилизации вредных отходов, а также создание производственных подразделений, реализующих эти технологии на практике. При этом на первое место выступает комплексный характер экологических проблем, для решения которых должны быть объединены усилия математиков, физиков, химиков, биологов, геологов, геохимиков, почвоведов, гидрологов, экономистов и т. д.

Уже из одного этого перечня специалистов ясно, что проблемами экологии могут успешно заниматься только научные учреждения Академии наук и высших учебных заведений (университетов, политехнических институтов). Наиболее разумной формой организации работ по экологии представляется создание центров экологической безопасности в рамках Академии наук. Они должны курировать экологические программы в пределах крупных территориально-производственных комплексов и организовывать работу экологических производственных подразделений, подчиненных местным Советам, но существующим за счет госбюджета и ведомств – загрязнителей среды.

Один из таких центров уже создан в Ленинграде. По-видимому, в ближайшее время следует решить вопрос об организации подобных центров в других экологически напряженных районах, и прежде всего в Восточной Сибири, Средней Азии, Белоруссии, на Украине и в Центральной России. Кроме того, для решения очень крупных экологических задач должны быть организованы вневедомственные научно-производственные объединения, которые действовали бы в масштабе всей страны.

На работы в области экологии Академии наук должны быть выделены особые средства, которые она могла бы передавать вузам, работающим совместно с нею над экологическими проблемами. Учитывая крайне напряженную экологическую ситуацию на больших территориях, ежегодные ассигнования на эти работы в течение ближайших десяти лет должны составлять не менее 3 % валового национального продукта, т. е. 25-30 млрд руб.

В связи с прикладным характером большей части экологических исследований представляется, что за Академией наук следует оставить только этот объем прикладных разработок, освободив ее от всех других и высвободив таким образом ее силы для фундаментальных исследований.

Время не ждет: если мы хотим получить скорую отдачу от перестройки, необходимо быстрее осуществлять очевидные вещи. Это касается прежде всего главных экономических проблем, перехода на региональный хозрасчет, аренду в промышленности и сельском хозяйстве, а также решения задач максимального ускорения научно-технического прогресса в стране и организации необходимых для этого новых структур управления.

**ГЕОДИНАМИКА, ТЕКТОНИКА И ПЛЮМОВЫЙ
МАГМАТИЗМ**

МЕТАЛЛОГЕНИЯ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПРИСАЯНЬЯ: ГЕОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Абрамович¹ Г.Я., Кузьмин² М.И.

¹Иркутский государственный университет, г. Иркутск, e-mail: agu@geo.isu.ru

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: mikuzmin@igc.ir.ru

В работе принята за основу схема стратиграфии и магматизма для государственных геологических карт масштаба 1:1000000 [Беззубцев и др., 2008; Галимова и др., 2009, 2011]. Представления об истории геологического развития и металлогении региона сложились у авторов в процессе проведения геологического картирования и обобщения совокупности производственных и опубликованных работ [Абрамович и др., 1989; Абрамович, Кузьмин, 1998]. Рассматриваемая территория входит в состав краевого выступа фундамента Сибирской платформы (кратона). Охватывает два крупных архейско-палеопротерозойских составных террейна – Бирюсиний на северо-западе, Булунский на юго-востоке и заключенные между ними палео- мезо- и неопротерозойские образования, выделяемые традиционно в качестве структур под названием Урикско-Ийский грабен и Ийско-Туманшетский прогиб. Территория уникальна по концентрации крупных месторождений редких металлов разнообразного генезиса. Существенное значение имеют также месторождения редких земель, железо-титановых, медно-никелевых руд, золота, свинца, цинка и ряда других полезных ископаемых.

Начиная с публикаций Л.П. Зоненшайна с соавторами [1976, 1990], геологическое развитие и металлогения территории рассматривались с позиции тектоники литосферных плит. В последние годы существенное внимание уделяется и внутриплитным процессам, связанным с мантийными плюмами. Отмечается тесная связь между глубинной геодинамикой, которой отвечают мантийные плюмы, и тектоникой плит: образование суперплюмов и суперконтинентов с последующим их распадом и новой сегрегацией в единых суперконтинентальных циклах. Этот процесс соответствует внутримантийной конвекции: «холодное» субдуцированное вещество в виде нисходящих потоков погружается вглубь мантии, восходящий подъем горячей мантии происходит в виде мантийных плюмов [Кузьмин и др., 2011].

Становится очевидным, что формирование структуры фундамента Сибирской платформы произошло в результате последовательного формирования, затем распада под влиянием суперплюмов и нового становления в результате субдукции и аккреции четырех суперконтинентов: Кенорленд (2.7-2.1 млрд лет), Колумбия (1.9-1.3 млрд лет), Родиния (1.0-0.7 млрд лет) и Пангея (0.36-0.18 млрд лет). К сожалению, структуры ранних суперконтинентов и разбивших их суперплюмов плохо сохранились в пределах древних кратонов и террейнов. Главную информацию о прошедших геологических событиях несут данные абсолютного возраста, которых в настоящее время явно недостаточно.

К суперконтиненту Кенорленд, вероятно, первоначально принадлежали все крупные раннедокембрийские террейны Присяянья: на северо-западе – Бирюсиний, на юго-востоке – Булунский, Китойский, Иркутский и Онотский. Повсеместно в них доминируют структурно-вещественные комплексы пород с возрастом 2.8-2.5 млрд лет, а в Шарыжалгайском выступе отмечаются и тектонические блоки с возрастом 3.39 до 3.29 млрд лет. Время раннего гранулитового метаморфизма определяется пределами 2.4-2.5 млрд лет [Бибикина и др., 2006; Дмитриева, Ножкин, 2012; Туркина и др., 2009, 2010; Галимова и др., 2011 и др.].

Минерагению неoarхея Бирюсинского супертеррейна характеризует крупное по запасам титана Малотагульское магматогенное метаморфизованное месторождение ильминит-титаномагнетитовых руд, локализуемое в массиве ортоамфиболитов. В палеопротерозое с процессами метаморфизма высокоглиноземистых пород в неройской серии многие исследователи связывают формирование пояса мусковитовых пегматитов (месторождения Березовое, Неройское, Алашинское и др.). В Туманшетском террейне

известно одно месторождение (Туманшетское) и многочисленные проявления железа в амфиболитах и кварцитах. В неоархейских и палеопротерозойских толщах Булунского супертеррейна локализованы многочисленные проявления золотосульфидно-кварцевого оруденения (Таргазойское и др.), магнетитовых руд, а также медных и молибденовых – в зонах разломов.

Главным геодинамическим событием второй половины палеопротерозоя в Северо-Западном Присяянье было сближение Булунского и Бирюсинского супертеррейнов, сопровождавшееся закрытием располагавшегося между ними «Урикско-Агульского» океана. Анализ материалов позволяет представить следующий возможный сценарий этого процесса. Северо-восточная береговая линия (здесь и далее – в современных координатах), располагавшаяся на окраине Булунского террейна, вероятно, представляла собой вначале палеопротерозоя активную континентальную окраину. Стратифицированные образования представлены сублукской серией Урикско-Ийского грабена и часовенской и мальцевской толщами Бирюсино-Тагульского горста. Об обстановке активной континентальной окраины, наряду с вулканогенно-терригенным типом осадков с преобладанием эффузивов базальт-андезитового ряда, может свидетельствовать протягивающийся от р. Урик до р. Ия пояс гипабиссальных гранодиорит-тоналитовых интрузий и дайковых полей игнокского комплекса. Судя по вновь полученным определениям возраста – 1887 ± 60 , 1875 ± 7.5 , 1862 ± 3.2 млн лет (SHRIMP, U-Pb метод по циркону) [Галимова и др., 2011], игнокский комплекс, вероятно, комагматичен эффузивам сублукской серии. В Урикско-Ийском грабене с его штоками и дайковыми телами повсеместно связаны многочисленные месторождения и рудопроявления золота кварцевого и кварц-сульфидного типа (Зэгэнгольское и др.).

Коллизионный пояс, фиксирующий столкновение активной континентальной окраины Ерминского террейна и пассивной – Бирюсинского, прослеживается в виде полосы северо-западного простирания (от р. Урик до р. Агул). Представлен он высокометаморфизованными, существенно сиалическими кристаллическими сланцами (мангатгольская толща), гнейсо-гранитами и мигматитами (хадаминский комплекс), а на отдельных участках – чарнокитоидами (грядинский комплекс) палеопротерозоя, возраст которых точно не определен. Достоверно лишь известно, что они предшествуют анарогенным гранитоидам саянского комплекса с возрастом 1858 ± 20 млн лет [Левицкий и др., 2002]. Гранитоиды возраста 1.9-1.8 млрд лет образуют трансрегиональный Прибайкальско-Алданский пояс на южной окраине Сибирского кратона и являются ранней стадией формирования суперконтинента Колумбия.

С синколлизионным хадаминским комплексом гранитоидов связаны редкоземельные существенно биотит-плагиоклаовые пегматиты, обогащённые монацитом, ортитом и цирконом: проявления Зээрдэкшенское, Хойхон-Жалга, Монацитовый и др. К поясу гранитоидов саянского комплекса, сшивающего Бирюсинский, Булунский террейны и расположенные между ними образования палеопротерозоя, пространственно тяготеют месторождения редкометалльных пегматитов. В пределах единой металлогенической зоны выделяют два рудных района. Юго-восточный Урикско-Тагнинский рудный район включает крупные месторождения: существенно Li Урикское и Бельское, Ta, Sn, Li – Белореченское и Cs, Ta, Li, Be – Гольцовое; северо-западный Тагул-Бирюсинский рудный район – крупное Ta, Li, Sn, Cs, Rb Вишняковское и менее значительные Ta, Li, Be – Александровское, Отбойное, Копна и Мальцевское. Изотопные исследования последних лет свидетельствуют о более молодом возрасте редкометалльных пегматитов, по отношению к гранитам саянского комплекса – 1690-1490 млн лет [Макагон, Загорский, 2002]. Согласно развиваемой В.Е.Загорским с соавторами [2010] петрологической модели формирования крупных месторождений редкометалльных пегматитов «гранитно-пегматитовые системы фиксируют собой области вещественно-энергетических аномалий – результат флюидно-магматического взаимодействия нижнекоровых кислых расплавов с глубинными, вероятнее всего, мантийными флюидами». Таким образом, они представляют собой самостоятельную

магматогенно-рудную систему, рожденную мантийными плюмами, проявившуюся в условиях рифтогенеза [Abramovich et al, 2011].

В этот же период времени вдоль северо-восточного борта Урикско-Ийского грабена сформировалась рифтовая зона, представленная молассовой ингашинской свитой, насыщенной дайковыми телами высокотитанистых субщелочных базальтоидов (1640 млн лет) [Домышев, Лепин, 1987], очевидно фиксирующая, как и редкометалльные пегматиты, начало распада суперконтинента Колумбия.

Затруднение вызывает то, что сложно разделить океанические образования суперконтинентальных циклов, хотя ассоциации пород, которые могли бы фиксировать их наличие, с определенной долей условности могут быть выделены. В Бирюсинском террейне о наличии океана могут свидетельствовать многочисленные линейные тела метаперидотит-метагаббровой ассоциации (идарский, урдаокинский комплексы), дислоцированные совместно с вмещающими породами неройской серии, происхождение которых в процессе осадконакопления не находит объяснения. В Булунском террейне таким свидетельством могут служить залегающие в грабенах среди пород онотской свиты актинолит-тремолит-тальковые, тальк-хлоритовые, серпентин-хлоритовые, карбонат-магнетит-хлорит-серпентиновые сланцы и серпентиниты (тагнинская толща) и глубокометаморфизованные породы основного-ультраосновного состава таргазойской свиты [Галимова и др., 2011]. В связи с отсутствием однозначных радиологических датировок определить, какие из этих образований отвечают поскенорлендскому, а какие постколумбийскому океанам в настоящее время не представляется возможным. Следует лишь отметить, что они вмещают рудную формацию железистых кварцитов, весьма характерную для морских бассейнов архея и палеопротерозоя.

Последующая геологическая история соответствует времени становления и распада суперконтинента Родиния. В неопротерозое в субаэральных условиях происходит формирование груботерригенных, участками насыщенных вулканитами основного состава толщ: одайская и ермосохинская свиты в Урикско-Ийском грабене, чернореченская, ердейская и курятская – в Бирюсино-Тагульском горсте (фундамент Присаянского прогиба). После наступившего предкарагасского воздымания территории все эти толщи, имевшие ранее более широкое распространение, сохранились лишь в узких приразломных грабенах. В Урикско-Ийском междуречье они залегают в отдельных звеньях приразломного Ерминско-Горхонского грабена, протягивающихся узкой (2-5 км) полосой на расстоянии около 200 км. Аналоги подобных толщ и структур в палеопротерозойских толщах, уходящие под карагасский чехол, фиксируются в Уватском поднятии и Бирюсино-Тагульском горсте. Возраст пород чернореченской вулканогенно-терригенной толщи, определенный Rb-Sr методом в изотопной лаборатории ВСЕГЕИ, составил 1190 и 1238 млн лет [Галимова и др., 2011]. Следует подчеркнуть, что ермосохинская и сопоставляемые с ней свиты, начинают новый цикл развития, который можно связать с началом становления суперконтинента Родиния. Этап же, предшествующий распаду Родинии, вероятно, фиксируют образования позднериффейской [Станевич и др., 2007] карагасской серии, слагающей нижний структурный этаж Присаянского прогиба и имеющей по ряду признаков, скорее всего, рифтогенную природу [Абрамович и др., 1989; Беззубцев и др., 2008; Метелкин и др., 2010]. К концу рассматриваемого периода времени в фундаменте кратона принадлежат многочисленные дайковые рои долеритов нерсинского комплекса, свидетельствующие, как показал Д.П. Гладкочуб с соавторами [2001, 2002], поздне-неопротерозойскому процессу растяжения и распаду суперконтинента Родиния.

В Ийско-Туманшетском прогибе существенное значение имеют месторождения марганцевых и железомарганцевых руд остаточного-инфильтрационного кор выветривания (Николаевское, Шангулежское), сформированных над обогащенными марганцем и железом карбонатно-терригенными отложениями. Представляется, что повышенная концентрация отмеченных элементов связана с эксгаляционными вулканическими процессами. К этому же возрастному уровню следует отнести месторождения урановой формации в

минерализованных зонах типа несогласия (Столбовое, Рябиновое, Гарет и др.). Урановое оруденение локализуется в крутопадающих тектонических зонах дробления в гранитах саянского комплекса и выше «поверхности несогласия» в песчаники шангулежской свиты не распространяется. В процессе геологического изучения последних лет выявлены ещё недостаточно исследованные проявления свинцово-цинковой стратиформной формации в междуречье Увата и Рубахиной, которые могут иметь промышленное значение. В Канском террейне, присоединившемся к Бирюсинскому в мезопротерозое, с распадом Родинии связан пояс месторождений (Кингашское и др.) сульфидных медно-никелевых руд с платиноидами, возникший на вновь сформированной южной границе Сибирского кратона в связи с раскрытием Палеоазиатского океана.

Очередной этап формирования магматогенно-рудных систем проявился в венде (630 – 640 млн лет). В этот период образуется группа крупных месторождений Nb, Ta, REE, U, Pb, Zn и апатита, связанных с интрузиями ультраосновных щелочных пород с карбонатитами (Большезиминское, Среднезиминское и Большетагнинское месторождения). Магматические и одновременно рудные тела отчетливо контролируются Ерминско-Горхонской зоной разломов, проходящей в осевой части Урикско-Ийского грабена. Близкий возраст – 630 млн лет имеют тела дунитов и перидотитов с платино-медно-никелевой минерализацией на юго-восточной окраине Бирюсинского террейна [Mekhonoshin, Kolotilina, 2011]. Как представляется, формирование перечисленной группы месторождений связано с горячими точками и внутриплитным рифтогенезом на юге Восточной Сибири, завершающими распад суперконтинента Родиния [Abramovich et al. 2011].

Палеозойская минерагения региона обусловлена син- и постколлизийными процессами в связи с закрытием Палеоазиатского океана. На рассматриваемой территории она в значительной степени определяется формированием Удино-Колбинской вулканотектонической депрессии и рудных формаций: свинцово-цинковой скарновой с золотом (месторождение Ергожу), молибден-кварцевой (месторождение Агульское), а также золото-медно-кварцевой, золото-кварцевой, свинцово-серебряной и др.

Заключительный этап минерагении относится к раннему мезозою – времени существования суперконтинента Пангея. Его фиксирует Хайламинский массив редкометалльных гранитов литий-фтористого типа, вмещающий редкометалльное месторождение Зашихинское, расположенный в верхнем течении р. Уда на северо-восточном крыле зоны Главного Саянского разлома. В апикальной части интрузии обособлены рудоносные зоны альбититов, альбитизированных и флюоритизированных брекчий, несущих промышленные тантал-ниобиевые руды с цирконием и редкими землями иттриевой группы. Возраст хайламинского комплекса определен по цирконам из рибекитовых гранитов Pb-Pb изохронным методом, как триассовый – 228-250 млн лет [Галимова и др., 2011].

Ряд геологов ранее связывали геодинамическую позицию Зашихинского месторождения с процессами тектоно-магматической активизации, проходившей исключительно в зоне влияния Главного Саянского разлома. С современных позиций очевидно, что месторождение входит в состав обширной раннемезозойской Саяно-Забайкальской редкометалльной провинции, располагаясь на её северном и северо-западном фланге. Как показали М.И. Кузьмин и др. [2011] в позднем палеозое и раннем мезозое практически вся территория Северной Азии была охвачена процессами магматизма, обусловленного её прохождением над Северо-Азиатским плюмом.

Анализ формирования и размещения месторождений полезных ископаемых с позиций современной геодинамики является актуальной задачей металлогении в целом, а также прогноза и поисков месторождений в отдельных регионах.

Литература

Абрамович Г.Я., Булдыгеров В.В., Срывцев Н.А., Таскин А.П. Магматические формации юга Восточной Сибири и северной части Монголии (объяснительная записка к «Карте магматических формаций юга Восточной Сибири и Северной Монголии». – Иркутск: ВостСибНИИГГиМС, 1989. – 120 с.

Абрамович Г.Я., Кузьмин М.И. Анализ металлогении Восточной Сибири с позиций тектоники литосферных плит // Металлогения, нефтегазоносность и геодинамика Северо-Азиатского кратона и орогенных поясов его обрамления. Материалы II Всероссийского металлогенического совещания. Иркутск, 1998. С. 25-26.

Беззубцев В.В., Махлаев М.Л., Кириченко В.Т., Перфилова О.Ю. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000. Лист N-46 (47)–Абакан. – СПб.: Изд-во СПб картфабрика ВСЕГЕИ, 2008. – 248 с.

Бибикина Е.В., Туркина О.М., Кириченко Т.И. и др. Древнейшие плагиогнейсы Онотского блока Шарыжалгайского выступа // Геохимия. 2006. №3. С. 347-352.

Галимова Т.Ф., Пашкова Л.А., Поваринцева С.А., Перфильев В.В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000. Лист N-48–Иркутск. – СПб.: Изд-во СПб картфабрика ВСЕГЕИ, 2009. – 489 с.

Галимова Т.Ф., Пермяков А.С., Бобровский В.Т., Пашкова Л.А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000. Лист N-47–Нижнеудинск. – СПб.: Изд-во СПб картфабрика ВСЕГЕИ, 2011. – 675 с.

Гладкочуб Д.Н., Донская Т.В., Мазукабзов А.И. и др. Урикско-Ийский грабен Присяянского выступа Сибирского кратона: новые геохронологические данные и геодинамические следствия // ДАН. 2002. Т. 386. № 7. С. 72 – 77.

Гладкочуб Д.Б., Скляр Е.В., Меньшагин Ю.В., Мазукабзов А.М. Геохимические особенности древних офиолитов Шарыжалгайского выступа // Геохимия. 2001. № 10. С. 1039 -1051.

Дмитриева Н.В., Ножкин А.Д. Геохимия палеопротерозойских метатерригенных пород Бирюсинского блока юго-западной части Сибирского кратона // Литология и полезные ископаемые. 2012. № 2. С. 156-179

Домышев В.Г., Лепин В.С. О возрасте древних базитов Присяянья. В кн.: Геология, тектоника и рудоносность докембрия Сибирской платформы и ее обрамления. Иркутск: ИЗК СО РАН, 1987. С. 227–228.

Загорский, В.Е., Макагон В.М., Кузнецова Л.Г. и др. Геотектоническое положение месторождений сподуменовых пегматитов // Материалы XI Всероссийского петрографического совещания «Магматизм и метаморфизм в истории Земли. Екатеринбург, 2010. С. 242-246.

Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. Тектоника литосферных плит территории СССР. – М.: Недра, 1990. Кн.1. – 327 с.

Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Моралев В.М. Глобальная тектоника, магматизм и металлогения. – Москва: Недра, 1976. – 231 с.

Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В., Кравчинский В.А. Фанерозойский внутриплитный магматизм Северной Азии: абсолютные палеогеографические реконструкции Африканской низкоскоростной мантийной провинции // Геотектоника, 2011, № 6. С. 3-23.

Левицкий В.И., Мельников А.И., Резницкий Л.З. и др. Поскинематические раннепротерозойские гранитоиды юго-западной части Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 8. С. 717-732.

Макагон В.М., Загорский В.Е. Глубинность очагов магм редкометалльных пегматитов и проблема их связи с гранитами (на примере Восточного Саяна) // Глубинный магматизм, магматические источники и проблема плюмов. Иркутск: Изд-во ИРГТУ, 2002. С. 165-175.

Метелкин Д.В., Благовидов В.В., Казанский А.Ю. История формирования карагасской серии Бирюсинского Присяянья; синтез палеомагнитных и литолого-фациальных данных // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 8. С. 1114-1133.

Станевич А.М., Мазукабзов А.М., Постников А.А., Немеров В.К., Писаревский С.А., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Корнилова Т.А. Северный сегмент Палеоазиатского океана в неопротерозое: история седиментогенеза и геодинамическая интерпретация // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. №1. с. 60-79.

Туркина О.М., Бережная Н.Г., Ларионов А.Н., Лепехина Е.Н., Пресняков С.Л., Салтыкова Т.Е. Палеоархейский тоналит-гранодиоритовый комплекс северо-западной части Шарыжалгайского выступа (юго-запад Сибирского кратона): результаты U-Pb и Sm-Nd исследования // Геология и геофизика 2009. Т. 50. № 1. С. 21-37.

Туркина О.М., Урманцева Л.Н., Бережная Н.Г., Пресняков С.Л. Палеопротерозойский возраст протолитов метатерригенных пород восточной части Иркутского гранулитогнейсового блока (Шарыжалгайский выступ Сибирского кратона) // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2010. Т. 18. № 1. С. 18-33

Abramovich G.Ya, Kuzmin M.I., Yarmolyuk V.V. Plume magmatogene - ore systems in the south Eastern Siberia // Large igneous provinces of Asia: mantle plumes and metallogeny. Irkutsk, Russia, 2011. P. 14-16.

Mekhonoshin A.S, Kolotilina, T.B. Ni-Cu-PGE sulfide deposits related with neoproterozoic magmatism (Southern Siberia) // Large igneous provinces of Asia: mantle plumes and metallogeny. Irkutsk, Russia, 2011. P. 160-161.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ЮВЕНИЛЬНОЙ КОРЫ НЕОПРОТЕЗОЙСКОЙ ОСТРОВОДУЖНОЙ СИСТЕМЫ, СЕВЕРО-ЗАПАДНАЯ ОКРАИНА СИБИРСКОГО КРАТОНА

**Верниковская¹ А.Е., Верниковский^{1,2} В.А., Матушкин^{1,2} Н.Ю., Сальникова³ Е.Б.,
Котов³ А.Б., Ковач³ В.П., Травин⁴ А.В.**

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: vernikovskayaae@ipgg.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

³Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург,
e-mail: kotov@ad.igpp.ras.spb.ru

⁴Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: travin@igm.nsc.ru

Исследование геологических объектов в удаленных арктических областях вызывает особый интерес у геологов, вновь возобновившийся в последние годы в связи, к примеру, с уточнением территориальных шельфовых границ государств. Важное значение в этих вопросах занимают геодинамические палеорекострукции, которые невозможны без геохимических и изотопно-геохимических и геохронологических данных, полученных на высокоточных современных масс-спектрометрах, ионных микрозондах высокого разрешения – *ELEMENT 2, SHRIMP II, Finnigan MAT 251, Noble gas 5400, Triton T1* и др.

Изученные неопротерозойские островодужные породы локализованы в пределах Центрально-Таймырского аккреционного пояса. Этот пояс расположен между двумя большими континентальными блоками – Сибирским кратоном и Карским микроконтинентом и состоит из палеоостроводужных, офиолитовых, гранитно-метаморфических террейнов и блоков пассивной континентальной окраины, состоящих преимущественно из карбонатного материала. Все эти блоки были амальгамированы и аккретированы к Сибирскому кратону в позднем неопротерозое и затем несогласно перекрыты венд-раннекаменноугольным чехлом. В этой тектонической модели значительную роль играют магматические породы офиолитовых и островодужных комплексов, для которых U/Pb возраст цирконов, основываясь на изучении плагиогранитов, габбро и вулканогенных пород Челюскинского и Становского поясов [Верниковский, 1996; Vernikovsky et al., 2004 и др.], оценивается в интервале 755-730 млн лет. Согласно этой модели Челюскинский и Становской пояса состоят из магматических образований, сформированных в островодужных и спрединговых ситуациях окраинных морей. Их геодинамические обстановки были установлены, прежде всего, на основании изучения химических характеристик базальтов, у которых выявлены промежуточные типы распределений главных и несовместимых химических элементов между базальтами толеитовыми срединно-океанских хребтов и известково-щелочными островных дуг. Конечные дифференциаты толеитовых и известково-щелочных серий плагиограниты выплавлены из мантийно-корового источника, имеющего мезопротерозойско-неопротерозойский Sm/Nd модельный возраст – $T_{Nd}(DM) = 1297-785$ млн лет и положительные значения $\epsilon Nd_{(755-740)} = 1.7-7.9$. U/Pb геохронологические и геохимические данные позволяют говорить, что Челюскинский и Становской пояса были фрагментами одной неопротерозойской островодужной системы. Вслед за их образованием, около 729-681 млн лет назад произошло крупное сдвиговое смещение (протяженность около 200 км) Становского островодужного блока на восток (в современных координатах), подтверждаемое проведенными Ar/Ar исследованиями биотитов из плагиогранитов и амфибола из габбро районов рек Становая и Жданова.

Новое изучение касается как наиболее древних, так и поздних островодужных комплексов. Первые, выявленные в районе оз. Трех сестер, представлены вулканитами дифференцированной серии и их туфами и находящимися с ними в конформных соотношениях плагиогранит-порфирами. Кислые разности вулканических и

субвулканических образований были образованы около 969-961 млн лет назад из смешанного магматического источника – мантийного и континентального корового с мезопротерозойскими Sm/Nd модельными оценками возраста: $T_{Nd}(DM) = 1170-1219$ млн лет; $\epsilon Nd_{(967-961)} = 5.1-5.2$ и $^{87}Sr/^{86}Sr_0 = 0.70258-0.70391$.

Следующая стадия эволюции ювенильной континентальной коры Центрально-Таймырского блока относится к формированию наиболее молодой островной дуги, находящейся в пределах Главного Таймырского надвига – районы рек Нижняя Таймыра и Гусиная. Наиболее молодые неопротерозойские островодужные породы Таймыра – плагиограниты района р. Нижняя Таймыра. Они были образованы 655 млн лет назад из мантийно-корового источника, имеющего неопротерозойский Sm/Nd модельный возраст: $T_{Nd}(DM) = 817$ млн лет; $\epsilon Nd_{(655)} = 6.1$; $^{87}Sr/^{86}Sr_0 = 0.70091$. Эти породы переходной от толеитовой к известково-щелочной магматической серии обогащены легкими РЗЭ и обеднены тяжелыми, сравнительно с плоскими распределениями, судя по мультиэлементным и РЗЭ спектрам для островодужных образований челюскинско-становской системы, что может указывать на присутствие граната в источнике. Несколько более древняя интрузивно-вулканическая дифференцированная серия (содержания SiO_2 в эффузивных породах меняются от 48 до 62 мас. % и в интрузивных – от 42 до 65 мас. %) была образована, согласно U/Pb датированию цирконов из диорита – 684 млн лет назад. Эти породы формировались из мантийно-корового источника с близкой оценкой Sm/Nd модельного возраста с породами района р. Нижняя Таймыра: $T_{Nd}(DM) = 830$ млн лет; $\epsilon Nd_{(684)} = 7.4$; $^{87}Sr/^{86}Sr_0 = 0.70244$. Средние породы этой серии имеют меньший наклон спектров РЗЭ по сравнению с плагиогранитами р. Нижняя Таймыра.

Полученные данные указывают на существование длительной по времени (около 100 млн лет) протяженной неопротерозойской островодужной системы вдоль северо-западной окраины Сибирского кратона (в современных координатах), выраженной фрагментами челюскинского, становского поясов и магматическими породами, проявленными в тектонических окнах – районы рр. Нижняя Таймыра и Гусиная. U/Pb изотопные данные позволяют выделить три этапа формирования ювенильной коры в этом регионе – 969-961, 755-730 и 684-655 млн лет, связанных с образованием разновозрастных неопротерозойских островодужных комплексов.

Литература

Верниковский В.А. Геодинамическая эволюция Таймырской складчатой области. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, НИЦ ОИГГМ, 1996. – 203 с.

Vernikovsky V.A., Vernikovskaya A.E., Gee D.G., Pease V.L. Neoproterozoic orogeny along the Western Margin of Siberia and search of similar links among the Baltic structures. The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica. Eds. D.G. Gee, V.L. Pease. London: Geol. Soc. London, 2004. P. 233-247.

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИТОИДНЫХ БАТОЛИТОВ

Владимиров^{1,2,3} А.Г., Травин¹ А.В., Полянский¹ О.П.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: Vladimir@igm.nsc.ru*

²*Новосибирский Национальный исследовательский государственный университет,
г. Новосибирск, e-mail: pashkova@lab.nsu.ru*

³*Томский Национальный исследовательский государственный университет,
г. Томск, e-mail: labsmp@ggf.tsu.ru*

В истории геологического развития Земли ключевое значение имеют орогенно-складчатые сооружения фанерозойского возраста. Традиционно выделяются надсубдукционные, трансформные и коллизионные орогены, специфика которых рассматривается в [Şengör et al., 1993; Добрецов и др., 1994; Хаин и др., 1996; Лобковский и др., 2004; Xiao et al., 2004, 2009; Yuan et al., 2007; Windley et al., 2007]. При построении геодинамических моделей орогенеза на первое место выходит проблема зарождения, подъема, становления и тектонического экспонирования гранитоидных батолитов, которые являются прямым петрологическим индикатором скупивания и последующего тектонического растяжения континентальной литосферы. Изучение тектонической позиции гранитоидных батолитов и их вещественного состава является классическим подходом в петрологии, геохимии и геодинамике, и лишь сейчас, с появлением современных аналитических методов, появилась возможность проводить оценки составов протолитов и длительности гранитообразования [Коваленко и др., 1996; Владимиров и др., 2003; Ярмлюк, Коваленко, 2003; Травин и др., 2012]. Цель настоящего доклада – провести сравнительный анализ динамики гранитоидных батолитов, формирующихся в орогенных структурах различного типа. Верификация полученных результатов проводилась на основе математического моделирования гранитогнейсового диапиризма и сдвиговых деформаций в реологически расслоенной земной коре и литосфере [Полянский, Добрецов, 2001; Владимиров и др., 2008; Полянский и др., 2010].

Механизмы формирования гранитоидных батолитов. Анализ механизмов зарождения, внедрения и становления гранитных магм на разноглубинных уровнях земной коры представляет собой фундаментальную проблему структурной и физико-химической петрологии (проблема пространства). Намечено два подхода к ее решению: 1) гнейсогранитный диапиризм, т.е. «активное» воздействие гранитного расплава на реологически расслоенный разрез земной коры в виде диапиров, куполов и интрузивных тел; 2) зарождение гранитных расплавов в локальных областях декомпрессии при сдвигово-раздвиговых тектонических движениях и, как следствие, их структурный контроль в ходе подъема и кристаллизации. Модель диапиризма и формирования гнейсогранитных куполов, по П. Эскола, была разработана на примере докембрийских щитов и сейчас рассматривается как один из важнейших структурно-петрологических индикаторов коллизионного тектогенеза (см, например, обзор в [Розен, Федоровский, 2001]). Альтернативная модель «пассивного» внедрения первоначально обоснована для базитовых магм, приуроченных к рифтам и областям «рассеянного» рифтогенеза. Вместе с тем, накапливается все больше геологических, структурных и петрологических данных, свидетельствующих о том, что масштабное гранитообразование отвечает синорогеническому коллапсу, т.е. рубежу контрастной смены режима тангенциального сжатия литопластин на режим растяжения и развала орогена [Федоровский и др., 2010; Владимиров и др., 2011].

Термохронология гранитоидных батолитов и орогенических событий. Гранитоидные батолиты являются наиболее представительными геологическими объектами, позволяющими получить на основе термохронологических исследований (U/Pb, ⁴⁰Ar/³⁹Ar-методы) достоверную информацию об истории орогенических событий. В качестве возможной оценки длительности орогенических событий предлагается рассматривать разницу между возрастом формирования гранитоидных батолитов, определенным U/Pb

методом по циркону, монациту (для лейкогранитов) и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возрастом по слюдам (биотит, мусковит). Окончательное закрытие K/Ar изотопной системы слюд происходит при температурах, меньших 300-400°C. Это означает, что к этому времени плутон должен находиться на глубине, значительно меньшей 6-8 км. Этот уровень глубин соответствует переходу в земной коре от хрупко-пластических к хрупким деформациям и, по всей видимости, к существенному замедлению и смене механизма выведения гранитоидных батолитов к поверхности. В докладе рассматриваются гранитоидные батолиты мезоабиссальной фации глубинности (5-20 км) и сопряженные с ними во времени и пространстве метаморфические комплексы. Сводка термохронологических данных приведена на рисунке в виде обобщенной гистограммы, библиография по перечисленным ниже объектам отражена в работе [Травин и др., 2012].

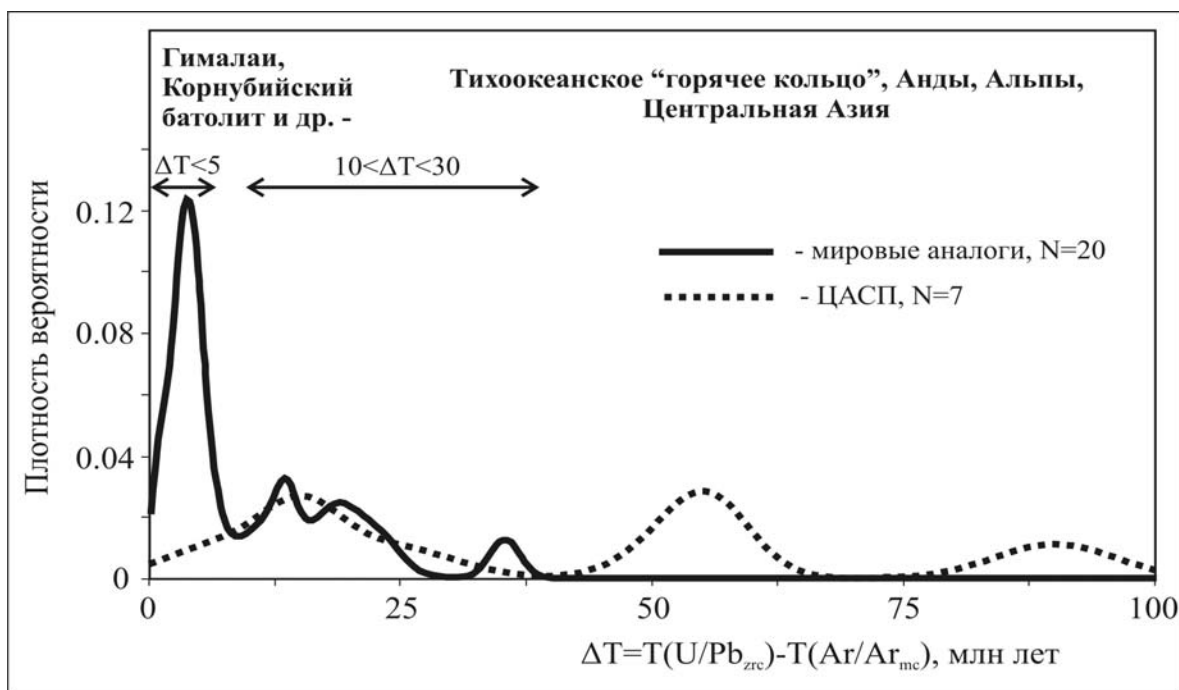


Рис. Гистограмма разницы между возрастом формирования (U/Pb по циркону, монациту) и возрастом закрытия K/Ar системы слюд для гранитоидных плутонов и сопряженных метаморфических комплексов Центрально-Азиатского складчатого пояса (ЦАСП) – штриховая линия и мировых аналогов – сплошная линия.

$\Delta T < 5$ млн лет. В область четко выраженного пика, соответствующего минимальным значениям длительности выведения к поверхности, не превышающим 5 млн лет, попадают одиннадцать петротипических гранитоидных плутонов разного возраста, формирующихся в обстановке постколлизийного растяжения при отсутствии ярко выраженной сдвиговой компоненты. Эти плутоны относятся к каледонидам юго-западной Англии (Корнубийский батолит) [Chesley et al., 1993]; Памиро-Гималайскому орогену (лейкогранитные плутоны) [Copeland et al., 1990; Владимиров и др., 1999; Harrison et al., 1998; 1999; Simpson et al. 2000; Searle et al., 2003]; орогену Севиер (Юго-Восточная Калифорния) [Kula, 2000]. Время подъема и тектонического экспонирования этих гранитоидных батолитов, зафиксированное изотопными системами, согласуется с результатами численного моделирования гранитогнейсового диапиризма в реологически расслоенной земной коре. Показано, что в результате базитового андерплейтинга (на глубине 30 км) в течение 2 млн лет происходит формирование гранитогнейсового купола и относительно быстрое его всплывание за несколько сотен тысяч лет, которое тормозится на глубине 6-7 км [Полянский и др., 2010].

$10 < \Delta T < 30$ млн лет. Для девяти петротипических плутонов, относящихся к трансформной активной континентальной окраине Северной Америки (от восточной Аляски

до Мексики) [Chardon et al., 1999; Schmidt et al., 2009]; Новозеландской палеоокеанской активной окраине Гондваны [Scott&Palin, 2008; Scott et al., 2011]; сдвиговой зоне Ред Ривер (Китай, Вьетнам) [Cao et al., 2011]; герцинскому поясу Пиреней [Maurel et al., 2004; Evans et al., 1998; Metcalf et al., 2009], длительность выведения к поверхности значительно превышает результаты математического моделирования и попадает в диапазон 10-30 млн лет. В случае Пиренейских батолитов (герцинский орогенез) столь большая разница между временем их формирования и закрытием K/Ar изотопной системы слюды может быть объяснена альпийской активизацией, что зафиксировано по данным трекового датирования и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ термохронологии по K-полевым шпатам [Хаин и др., 1996; Metcalf et al., 2009]. Для батолитов Тихоокеанского «горячего» кольца наблюдаемые повышенные величины ΔT систематически воспроизводятся и, по всей видимости, являются показательными для окраинно-континентальных орогенных процессов. Общей чертой этих регионов и вероятной причиной замедления подъема плутонов к поверхности является роль сдвиговых деформаций [Ханчук, 2011].

Детальное термохронологическое исследование проведено на примере ранних каледонид Ольхонского региона (Западное Прибайкалье) [Федоровский и др., 1995; Розен, Федоровский, 2001; Травин и др., 2009; Владимиров и др., 2010], ранних каледонид Западного Сангилен (Юго-Восточная Тува) [Владимиров и др., 2005б; Кармышева, 2011] и герцинид Алтая [Травин и др., 2001; Владимиров и др., 2005а]. Установлено, что в стрессовых геодинамических условиях происходит существенное замедление подъема гранитоидных плутонов к поверхности. На основе имеющихся данных можно сделать предварительное заключение о том, что длительность выведения гранитоидных батолитов в Центральной Азии отвечает нескольким дискретным значениям, отличающимся примерно на 30-40 млн лет, при этом, первый пик совпадает с диапазоном значений, соответствующих активным континентальным окраинам с проявлением интенсивной сдвиговой компоненты, а последующие пики – мантийно-коровому взаимодействию в условиях интерференции плейт- и плюм-тектонических факторов.

Основные выводы.

1. Главным фактором, отвечающим за масштабное гранитообразование в земной коре, является наличие мантийного источника под орогенным горно-складчатый сооружением, который может быть обусловлен либо отрывом слэба при коллизионном орогенезе [Хаин и др. 1996], либо присутствием термохимического плюма [Добрецов, 2008].

2. Наиболее вероятными механизмами батолитообразования являются: а) гранитогнейсовый диапиризм, характерный для коллизионных орогенов с «жестким» столкновением континентальных литосферных плит (альпиды Памиро-Гималаев, каледониды северо-западной Англии), б) пассивное внедрение гранитоидных магм при сдвигово-раздвиговых деформациях в литосфере, что характерно для окраинно-континентальных геодинамических обстановок и Центрально-Азиатского складчатого пояса («мягкая» коллизия) [Владимиров и др., 2003; Травин и др., 2012]. В том и другом случаях объемы гранитоидных расплавов сопоставимы, а их состав зависит от состава протолитов [Kruk et al., 2011].

3. На первый план выходят вопросы скорости и длительности тектонического экспонирования затвердевших гранитоидных тел, главным инструментом для оценки которых является детальная расшифровка термохронологической эволюции батолитов. Установлено, что для «жесткой» коллизии характерна $\Delta T < 5$ млн лет, для «мягкой» коллизии $10 < \Delta T < 30$ млн лет. Приведенные на рисунке $\Delta T > 50$ млн лет для Центрально-Азиатского складчатого пояса не поддаются надежной интерпретации из-за малого числа U-Pb и Ar-Ar изотопных дат, а также экспериментальных исследований гранитообразования на абиссальном уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РАН (проект ОНЗ-10.3), РФФИ (проект ОФИ № 09-05-12015), Президиума СО РАН (проект № 17 «Субсинхронное

формирование разнотипных гранитоидов: петрогенезис, природа источников магм, геодинамика», № 77 «Магматизм, метаморфизм и рудогенерирующий потенциал алтаид и уралид»).

Литература

Владимиров А.Г., Гибшер А.С., Изох А.Э., Руднев С.Н. Раннепалеозойские гранитоидные батолиты Центральной Азии: масштабы, источники и геодинамические условия формирования // Доклады РАН. 1999. Т. 369. № 6. С. 795-798.

Владимиров А.Г., Крук Н.Н., Руднев С.Н., Хромых С.В. Геодинамика и гранитоидный магматизм коллизионных орогенов // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. № 12. С. 1321-1338.

Владимиров А.Г., Крук Н.Н., Полянский О.П., Владимирова В.Г., Бабин Г.А., Руднев С.Н., Анникова И.Ю., Травин А.В., Савиных Я.В., Палесский С.В. Корреляция герцинских деформаций, осадконакопления и магматизма Алтайской коллизионной системы как отражение плейт- и плюмтектоники. // Проблемы тектоники Центральной Азии. – М.: ГЕОС. 2005а. С. 277-308.

Владимиров В.Г., Владимирова А.Г., Гибшер А.С., Травин А.В., Руднев С.Н., Шемелина И.В., Барабаш Н.В., Савиных Я.В. Модель тектоно-метаморфической эволюции Сангилене (ЮВ Тува, Центральная Азия) как отражение раннекаледонского аккреционно-коллизионного тектогенеза // Доклады Академии наук. 2005б. Т. 405. № 1. С. 82-88.

Владимиров А.Г., Крук Н.Н., Хромых С.В., Полянский О.П., Червов В.В., Владимирова В.Г., Травин А.В., Бабин Г.А., Куйбида М.Л., Хомяков В.Д. Пермский магматизм и деформации литосферы Алтая как следствие термических процессов в земной коре и мантии // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 7. С. 621-636.

Владимиров А.Г., Волкова Н.И., Мехоношин А.С., Травин А.В., Владимирова В.Г., Хромых С.В., Юдин Д.С., Колотилина Т.Б. Геодинамическая модель ранних каледонид Ольхонского региона (Западное Прибайкалье) // Доклады Академии наук. 2010. Т. 435. № 6. С. 1-7.

Владимиров А.Г., Владимирова В.Г., Волкова Н.И., Мехоношин А.С., Бабин Г.А., Травин А.В., Колотилина Т.Б., Хромых С.В., Юдин Д.С., Кармышева И.В., Корнева И.Б., Михеев Е.И. Роль плюм-тектоники и сдвигово-раздвиговых деформаций литосферы в эволюции ранних каледонид Центральной Азии // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАН. «Геология, поиски и разведка рудных месторождений». № 1 (38). С. 105-119.

Добрецов Н.Л., Колман Р.Г., Берзин Н.А. (ред). Геодинамическая эволюция Палеоазиатского океана // Геология и геофизика. Доклады IV Международного симпозиума по проекту IGCP-283, 1994. Т. 35. № 7-8. – 269 с.

Добрецов Н.Л. Геологические следствия термохимической модели плюмов // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 7. С. 587-604.

Кармышева И.В., Владимирова В.Г., Волкова Н.И., Владимирова А.Г., Крук Н.Н. Два типа высокоградного метаморфизма в Западном Сангилене (Юго-Восточная Тува) // Доклады Академии наук. 2011. Т. 441. № 2. С. 230-235.

Коваленко В.И., Ярмолук В.В., Ковач В.П. Источники фанерозойских гранитоидов Центральной Азии: Sm-Nd изотопные данные // Геохимия. 1996. № 8. С. 699-712.

Лобковский Л.И., Никишин А.М., Хаин В.Е. Современные проблемы геотектоники и геодинамики. – М.: Научный мир. 2004. – 610 с.

Полянский О.П., Добрецов Н.Л. Модель развития осадочного бассейна типа пул-апарт // Доклады Академии наук. 2001. Т. 380. №3. С. 386-373.

Полянский О.П., Бабичев А. В., Коробейников С. Н., Ревердатто В.В. Компьютерное моделирование гранитогнейсового диапиризма в земной коре: контролирующие факторы, длительность и температурный режим // Петрология. 2010. Т. 18. № 4. С. 450-466.

Розен О.М., Федоровский В.С. Коллизионные гранитоиды и расслоение земной коры (примеры кайнозойских, палеозойских и протерозойских коллизионных систем) // Тр. ГИН РАН; Вып. 545. – М.: Научный мир. 2001. – 188 с.

Травин А.В., Бовен А., Плотников А.В., Владимиров В.Г. Тениссен К., Владимиров А.Г., Мельников А.И., Титов А.В. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирование деформаций в Иртышской зоне смятия (Восточный Казахстан) // *Геохимия*. 2001. №12. С.1347-1350.

Травин А.В., Юдин Д.С., Владимиров А.Г., Хромых С.В., Волкова Н.И., Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б. Термохронология Чернорудской гранулитовой зоны (Ольхонский регион, Западное Прибайкалье) // *Геохимия*. 2009. Т. 50. № 11. С. 1181-1199.

Травин А.В., Владимиров А.Г., Бабин Г.А., Пономарчук В.А., Полянский О.П., Навозов О.В., Хромых С.В., Юдин Д.С., Кармышева И.В., Котлер П.Д., Михеев Е.И. термохронология гранитоидных батолитов (U-Pb, Ar-Ar) и оценка длительности орогенических событий // *Материалы V Российской конференции по изотопной геохронологии*, Москва, ИГЕМ РАН, 2012. С. 344-346.

Федоровский В.С., Владимиров А.Г., Хаин Е.В., Каргополов С.А., Гибшер А.С., Изох А.Э. Тектоника, метаморфизм и магматизм коллизионных зон каледонид Центральной Азии // *Геотектоника*. 1995. № 3. С. 3-22.

Федоровский В.С., Скляр Е.В., Изох А.Э., Котов А.Б., Лавренчук А.В., Мазукабзов А.М. Сдвиговый тектогенез и щелочно-базитовый магматизм в коллизионной системе каледонид Западного Прибайкалья // *Геология и геофизика*. 2010. Т. 51. № 5. С. 682-701.

Хаин В.Е., Тычков С.А., Владимиров А.Г., Коллизионный орогенез: модель отрыва субдуцированной пластины океанской литосферы при континентальной коллизии // *Геология и геофизика*. 1996. Т. 37. № 1. С. 5-16.

Ярмолюк В.В., Коваленко В.И. Батолиты и геодинамика батолитообразования в Центрально-Азиатском складчатом поясе // *Геология и геофизика*. 2003, Т.44. № 12. С. 5-27.

Kruk N.N., Rudnev S.N., Vladimirov A.G., Shokalsky S.P., Kovach V.P, Serov P.A., Volkova N.I. Early-Middle Paleozoic granitoids in Gornyy Altai, Russia: Implications for continental crust history and magma sources // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2011. V.42 (5). P. 928-948.

Şengör A.M.C., Natal'in B.A., Burtman V.S. Evolution of the Altaid tectonic collage and Paleozoic crustal growth in Eurasia // *Nature*. 1993. V. 364. P. 299-307.

Windley B.F., Alexeev D., Xiao W., Kroner A., Badarch G. Tectonic model for accretion of the Central Asia orogenic belt // *Journal of the Geological Society, London*. 2007. V. 164. P. 31-47.

Xiao W.J., Windley B.F., Badarch G., Sun S., Li J.L., Qin K.Z., Wang Z.H. Paleozoic accretionary and convergent tectonics of the southern Altaids: implication for the lateral growth of Central Asia // *Journal of the Geological Society, London*. 2004. V. 161. P. 339-342.

Xiao W.J., Windley B.F., Yuan C., Sun M., Han C.M., Lin S.F., Chen H.L., Yan Q.R., Liu D.Y., Qin K.Z., Li J.L., Sun S. Paleozoic multiple subduction-accretion processes of the southern Altaids // *American Journal of Science*. 2009. V. 309. P. 221-270.

Yuan C., Sun M., Xiao W.J., Li X.H., Chen H.L., Lin S.F., Xia X.P., Long X.P. Accretionary orogenesis of Chinese Altai: Insights from the Paleozoic granitoids // *Chemical Geology*. 2007. V. 242. P. 22-39.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВУЛКАНИТОВ МИНУСИНСКОЙ КОТЛОВИНЫ В ДЕВОНЕ (ПО ГЕОЛОГИЧЕСКИМ И ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ)

Воронцов А.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: voron@igc.irk.ru

Минусинская котловина – одна из наиболее известных структур девонской Алтае-Саянской рифтовой области (АСРО), возникшей в юго-западном обрамлении среднепалеозойского Сибирского континента. Особенностью АСРО является существование тройного соединения (типа triple-junction), ветвями которого являются Тувинский прогиб и два фланга Делюно-Юстыдского прогиба, большая площадь (более 300 000 км²) распространения магматических пород и их большой объем (около 50 000 км³). Решение проблемы происхождения АСРО связано с выяснением механизмов формирования вулканитов, сопряженных с развитием палеорифтов в ее пределах. В настоящей работе на основе геологических и вещественных параметров вулканитов Минусинской котловины сделана попытка ответить на вопросы: 1) Каковы основные закономерности развития вулканизма котловины? 2) Существуют ли геохимические и изотопные различия в породах по площади котловины? 3) Отличаются ли по своим геохимическим и изотопным параметрам вулканиты Минусинской котловины от магматических ассоциаций других прогибов АСРО? 4) К какому типу первичных расплавов близки базиты? 5) Какой характер распределения элементов в породах различной кремнекислотности? Ответы на эти вопросы помогут оценить состав и, возможно, закономерности формирования магматических источников, промежуточных очагов и выплавляемых из них вулканитов разного состава.

Особенности развития вулканизма

Минусинская котловина, расположенная на территории площадью около 100 000 км² между горными сооружениями Кузнецкого Алатау, Западного и Восточного Саян, объединяет Южно-Минусинскую, Сыда-Ербинскую, Чебаково-Балахтинскую и Назаровскую впадины.

По сравнению с другими ареалами девонского магматизма АСРО Минусинская котловина обладает рядом характерных особенностей. Она отличается от других прогибов области изометричной формой с элементами «песочных часов» и площадным распределением продуктов вулканизма в основании своего осадочно-вулканогенного наполнения. Для котловины можно отметить двухэтапное развитие. На первом этапе прогибание ложа котловины сопровождалось активной вулканической деятельностью. Фрагментарное распространение осадочных толщ объясняется относительно высокой скоростью прогибания, которое не успевало компенсироваться осадконакоплением. Основной объем котловины заполнялся дифференцированными и бимодальными вулканическими комплексами с участием пород полного спектра по кремнекислотности, а также долеритовыми силлами и дайками. Такие ассоциации залегают с резко выраженным структурным несогласием на додевонском складчатом фундаменте и вскрываются в обрамлении котловины. На втором этапе скорость прогибания уменьшилась, магматическая активность была подавлена и котловина заполнялась преимущественно терригенными осадочными толщами.

Особенностью формирования вулканитов является множество пространственно разобщенных по площади котловины магмоподводящих каналов. Об этом свидетельствуют резкая фациальная изменчивость магматических комплексов по латерали и отсутствие маркирующих вулканических горизонтов как в пределах всей котловины, так и внутри каждой из ее впадин, локальное распространение щелочных вулканитов, ареалы развития которых удалены друг от друга на расстояние порядка 100 км.

Состав вулканических ассоциаций

Распределение фигуративных точек составов вулканических Минусинской котловины на классификационной диаграмме (рис. 1) отвечает дифференцированным базальт-риолитовым и базальт-трахитовым ассоциациям. В то же время, региональное сравнение пород в пределах котловины показывает тенденцию к увеличению общей щелочности ассоциаций с юга на север. Точки составов пород Южно-Минусинской и Сыда-Ербинской впадин расположены преимущественно в областях составов субщелочных пород и укладываются по содержанию SiO_2 в интервалы 47-75 и 47-64 мас. %, соответственно. В отличие от них, составы пород Чебаково-Балахтинской впадины смещены в щелочную область с диапазоном вариаций SiO_2 от 43 до 77 мас. %.

Породы с содержанием SiO_2 от 43 до 53 мас. % представлены базальтами и долеритами. Подавляющее их большинство соответствует натриевой ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 4$) и калиево-натриевой ($4 > \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 1$) сериям. Редкие лейцитовые базальты отвечают калиевой серии с превышением K_2O над Na_2O в 1.5 раза. Все породы принадлежат умереннотитанистой группе с вариациями TiO_2 в пределах 0.90-1.96 мас. % со средним значением 1.42.

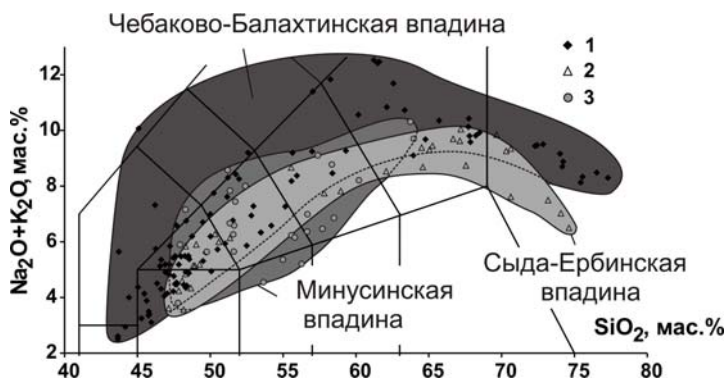


Рис. 1. Положение составов пород девонских магматических ассоциаций Минусинской котловины на классификационной диаграмме SiO_2 - $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$, мас. %. Породы впадин: 1-Чебаково-Балахтинской, 2-Сыда-Ербинской, 3-Южно-Минусинской.

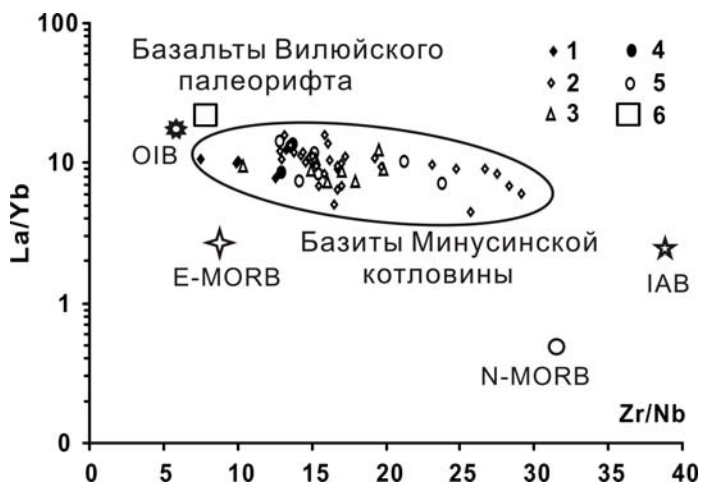


Рис. 2. Составы базитов Минусинской котловины на диаграмме в координатах парных соотношений La/Yb - Zr/Nb . Породы впадин: 1,2 – Чебаково-Балахтинской (1-щелочные, 2-субщелочные), 3 – Сыда-Ербинской, 4,5 – Южно-Минусинской (4-щелочные, 5-субщелочные), 6 – базальты Вилюйского палеорифта по [Киселев и др., 2007]. Составы IAB по [Гриб и др., 2009], OIB, E-MORB, N-MORB по [Sun, McDonough, 1989].

По уровню концентраций редких литофильных элементов базиты близки к составам внутриплитовых базальтов типа OIB, принимаемых как эталон обогащенных литофильными элементами источников основных расплавов. В то же время, по сравнению с OIB они обогащены Ba, Sr, тяжелыми редкими землями и обеднены Nb, Ta, Ti и Th, что является признаком флюидонасыщенных магм, образующихся в надсубдукционных условиях. Фигуративные точки составов базитов Минусинского прогиба на диаграмме зависимости парных соотношений несовместимых элементов La/Yb - Zr/Nb (рис. 2) группируются вдоль линии, охватывающей диапазон составов между OIB и IAB, и резко отличаются от девонских базитов внутриконтинентального Вилюйского рифта, составы которых

приближены к составам OIB. Это позволяет предполагать, что в ходе образования базитов Минусинского прогиба происходило смешение расплавов из магматических источников, типичных для внутриплитовых обстановок и активных континентальных окраин. В то же время, вариации щелочности пород коррелируют с характером распределения редких литофильных элементов. Так, в щелочных базитах, по сравнению с субщелочными, увеличиваются содержания некогерентных элементов, в том числе Nb и Ta, происходит обогащение U, LREE относительно HREE. По площади котловины намечаются различия в щелочности базитов. Крайние по своим петро-геохимическим параметрам породы не соседствуют друг с другом в разрезах, а распространены в удаленных вулканических полях. Вероятно, это указывает на то, что различия в щелочности базитов и концентраций некоторых редких литофильных элементов в них обусловлены не процессами эволюции магм в промежуточных очагах, а гетерогенностью мантии по латерали под Минусинской котловиной.

Породы с содержанием SiO_2 от 53 до 77 мас. % по сравнению с базитами обогащены Rb, K, Th, U, Zr, Hf, редкоземельными элементами и обеднены Sr и P. В них отмечаются высокие содержания Nb и Ta, хотя в общем спектре распределения несовместимых элементов, как и в базитах, эти элементы образуют относительный концентрационный минимум. В спектре редкоземельных элементов появляется слабая отрицательная европиевая аномалия, которая свидетельствует о фракционировании плагиоклазов. Характер зависимостей между несовместимыми элементами соответствует их поведению при кристаллизационной дифференциации исходной базальтовой магмы.

Модель формирования магматических источников

Приведенные параметры свидетельствуют о том, что первичные расплавы Минусинской котловины образовывались при участии источников магматизма двух типов. Так, достаточно отчетливо проявилось влияние надсубдукционных водонасыщенных источников, формирующихся под активной континентальной окраиной. Вероятно, этим можно объяснить относительно пониженные концентрации гидрофобных Nb и Ta, а также LREE по сравнению с HREE, типичные для субдукционного магматизма. Другой тип источников охарактеризован щелочными базитами с повышенными содержаниями несовместимых редких элементов и по своим петрогеохимическим характеристикам соответствующим внутриплитовым источникам типа OIB. Возникает вопрос, является ли наблюдаемая конвергенция надсубдукционных и внутриплитовых геохимических параметров базитов следствием существования мантийного плюма или она возникла под влиянием литосферных структурообразующих процессов. Ответ на этот вопрос может дать сравнение условий геологического проявления и состава вулканических комплексов Минусинской котловины с другими рифтовыми структурами АСРО, а также с теми геологическими образованиями, которые формируют точки тройных соединений грабенов внутри границ литосферных плит, например Афарский ареал Восточной Африки. В отличие от магматических ассоциаций Тувинского прогиба и грабенов северо-западной Монголии, в Минусинской котловине отсутствуют высокотитанистые (более 2 мас. % TiO_2) базиты, геохимическая их неоднородность выражена менее ярко. Эта неоднородность связана не с различными вариациями TiO_2 , содержания которого, например в Кропоткинском палеограбене Тувинского прогиба, достигают 4 мас. %, а только с различной суммарной щелочностью пород. Хотя в этом грабене, как и в Минусинской котловине, фиксируется конвергентность геохимических признаков. Аналогичные закономерности прослеживаются в магматических комплексах тройного соединения рифтов восточной Африки. Как показано в работе [Vessalva et al., 2009] на примере зонального распределения кайнозойских вулканитов Афарского треугольника, именно высокотитанистые (3.0-5.9 мас. % TiO_2) пикриты и базальты группируются на поверхности над центральной частью мантийного плюма, генерирующего расплавы при высоких температурах и степенях частичного плавления (1400-1500 °C и 25-30 % для пикритов и 1200-1400 °C и 15-25 % для базальтов).

По мере удаления по латерали от головы плюма появляются низкотитанистые (1.3-1.7 мас. % TiO_2) базальты, температуры образования и степени плавления которых оценены в пределах, соответственно, 1200-1350°C и 14-20 %. Именно такие вариации титана характерны для базитов Минусинской котловины. Применяя эту модель к девонскому магматизму АСРО можно говорить о том, что появление умереннотитанистых базитов Минусинского прогиба объяснимо уменьшением степени влияния мантийного плюма, формирующего высокотитанистые породы в тройной точке рифтов и на ее Делюно-Юстыдской и Тувинской ветвях. Эти высокотитанистые породы были образованы из источников, которые обогащены LREE и характеризуются такими трендами распределения изотопных составов Sr и Nd, которые ориентированы субпараллельно линии мантийной корреляции [Воронцов и др., 2010]. В отличие от них, геохимические характеристики источников материнских магм под котловиной определяются в основном составом метасоматизированной водным флюидом мантии, возникновение которой произошло в ходе древней додевонской субдукции океанической коры под континентальную. Изотопные составы Sr и Nd для этой мантии отклоняются от мантийного ряда в сторону составов с повышенными содержаниями радиогенного стронция [Воронцов и др., 2011]. Время появления и продолжительность существования двух типов источников определяется историей формирования геологических комплексов Центрально-Азиатского складчатого пояса, возникшего в ходе эволюции Палеоазиатского океана после распада суперконтинента Родиния. Следы внутриплитового источника фиксируются в континентальных структурах региона, начиная с момента каледонской аккреции (~490 млн лет назад), в ходе которой каледонский супертеррейн был зафиксирован над горячей точкой мантии. Как полагают [Kuzmin et al, 2010] эта горячая точка была связана с Африканским суперплюмом. Субдукционный компонент, скорее всего, возник около 570 млн лет назад (начало образования магматических ассоциаций островных дуг) и продолжал формироваться в ходе развития активной континентальной окраины в кембрии и позднем силуре–раннем девоне. Таким образом, конвергенция надсубдукционных и внутриплитовых геохимических параметров базитов Минусинской котловины, по-видимому, является следствием сочетания плюмовых и окраинно-континентальных структурообразующих процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-05-00055-а).

Литература

- Воронцов А.А., Федосеев Г.С., Андрущенко С. В., Пахольченко Ю.А. Источники девонского магматизма Минусинского прогиба (по геохимическим и изотопным Sr-Nd характеристикам базитов) // Доклады Академии наук. 2011. Т. 441. № 4. С. 514-520.
- Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Федосеев Г.С., Никифоров А.В., Сандиминова Г.П. Изотопно-геохимическая зональность магматизма девонской Алтае-Саянской рифтовой области: к оценке состава и геодинамической природы мантийных магматических источников // Петрология. 2010. Т. 18. № 6. С. 45-58.
- Гриб Е. Н., Леонов В.Л., Перепелов А.Б. Геохимия вулканических пород Карымского вулканического центра // Вулканология и сейсмология. 2009. № 6. С. 3-25.
- Киселев А.И., Ярмолюк В.В., Никифоров А.В., Егоров К.Н. Состав и источники девонского вулканизма Вилюйского рифта // Доклады Академии наук. 2007. Т. 414. № 6. С. 798-804.
- Beccaluva L., Bianchini G., Natali G., Siena F. Continental flood basalts and mantle plumes: a case study of northern Ethiopian Plateau // Journal of Petrology. 2009. V. 50. № 7. P. 1377-1403.
- Kuzmin M.I., Yarmolyuk V.V., Kravchinsky V.A. Phanerozoic hot spot traces and paleogeographic reconstructions of the Siberian continent based on interaction with the African large low shear velocity province // Earth-Science Reviews. 2010. V. 102. P. 29-59.
- Sun S.S., McDonough W.F. // Magmatism in the ocean basins. Geol. Soc. Spec. Publ., 1989. № 42. P. 313-345.

О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ МАСШТАБНЫХ ИМПАКТНЫХ СОБЫТИЙ НА ХОД ТЕКТОНО-МАГМАТИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ РАННЕЙ ЗЕМЛИ

Глуховский¹ М.З., Кузьмин² М.И

¹Геологический Институт РАН, Москва, e-mail: marat@ilran.ru

²Институт геохимии СО РАН им. А.П.Виноградова, Иркутск, e-mail: mikuzmin@igc.irk.ru

Настоящее сообщение основано на данных по геологическому строению фундамента Сибирской платформы и других древних кратонов. Цель работы — показать большую роль масштабных импактных событий, которые оказали заметное влияние на ход трех основных стадий тектонической эволюции и процессов магматизма ранней Земли: а) на стадии зарождения сиалических ядер – нуклеаров (4.5-4.0 млрд лет); б) на стадии формирования мировой системы «гранит-зеленокаменных поясов» первого (3.3-3.4 млрд лет) и второго (3.0-2.7 млрд лет) поколений и в) на стадии катастрофических процессов палеопротерозойского термотектогенеза (2.5-1.8 млрд лет). Всё это происходило в условиях систематического и колебательного увеличения расстояния от Земли до Луны под действием солнечно-лунных приливных сил и соответствующим изменением положения барицентра этой системы, оказывающим влияние на осевую скорость вращения Земли по закону сохранения орбитального момента количества движения [Авсюк, 1996]. Так, в архейскую эру дистанция между Землей и Луной была значительно меньше – от 4 до 20 радиусов Земли, по сравнению с настоящим временем (60 радиусов). Поэтому скорость осевого вращения Земли была от 4 до 10 часов в сутки. На соответствующей эмпирической кривой [Binder, 1982] выделяются резкие перегибы торможения этого эволюционного процесса. Они совпадают по времени с разными этапами астероидной бомбардировки Земли [Баренбаум, 2002; Глуховский, 2010; Глуховский, Кузьмин, 2012; Катастрофические..., 2005; Тетерев и др., 2004; Glikson, Vikers, 2006; Koeberl, 2006 и др.]. Это фаза ПТБ – последней тяжелой бомбардировки Земли астероидами в палеоархее на стадии зарождения сиалических ядер – нуклеаров [Глуховский, 1990]; импактные события в архее на стадии формирования зеленокаменных поясов первого поколения типа Барбертно и Пилбара [Glikson, Vikers, 2006; Koeberl, 2006] и на стадии палеопротерозойского термотектогенеза [Глуховский, 2009]. Отметим также совпадение высокоэнергетических масштабных импактных событий с периодами активизации суперплюмов в течение архея и палеопротерозоя, которое отчетливо видно при сопоставлении соответствующего графика [Кузьмин и др., 2011] с данными о времени проявления астероидных ударов. Это говорит о причинно-следственной связи между этими явлениями. Поэтому нельзя исключить того, что зарождение и развитие мантийных плюмов на ранних стадиях тектоно-магматической эволюции ранней Земли было спровоцировано высокоэнергетическими ударами крупных астероидов, приведших к импактно-триггерному возбуждению мантии в пределах субэкваториального «горячего пояса» планеты [Глуховский и др., 1994], который формировался под воздействием центробежных сил быстро вращающейся планеты.

Все перечисленные события легли в основу реконструкции ранних этапов развития Земли, когда на ней господствовал ротационно-плюмовый режим. Это понятие включает в себя сумму геологических процессов, которые действовали в условиях тектоники плюмов в переменных геодинамических обстановках сжатия и растяжения, вызванных колебаниями скорости осевого и чрезвычайно быстрого вращения ранней Земли под влиянием приливных сил близко расположенной Луны и астероидной бомбардировки планеты [Глуховский, 2005; 2009; 2010]. Согласно этой концепции, в субэкваториальном «горячем поясе» благодаря ударам крупных астероидов фазы ПТБ [Тетерев и др. 2004], поражающих зону экватора («экваториальный эффект» падения астероидов [Баренбаум, 2002]), происходило импактно-триггерное возбуждение предварительно сильно разогретой мантии. В центрах первых мантийных плюмов и зарождались сиалические ядра (нуклеары) ранней континентальной коры. Затем, в результате активизации мантии под воздействием ударов крупных астероидов

второй импактной фазы формировались зеленокаменные пояса первого поколения. В режиме относительно быстрого осевого вращения планеты и, отчасти, отдельных ударов астероидов, формировалась и мировая система зеленокаменных поясов второго поколения, отличающихся относительно плотным субпараллельным расположением зеленокаменных трогов на всех без исключения кратонах [Конди, 1883]. При таких условиях в субэкваториальной зоне критических широт [Стовас, 1963] было возможным глобальное синхронное растяжение относительно плотных линейных параллельных меридиональных разломов коры и сопряженных широтных сдвигов, которые контролировали размещение глубоких рифтогенных структур – трогов (шовных прогибов с базальтами, коматитами и осадочными породами). Последующие процессы гранитообразования и ремобилизации фундамента, а также интенсивного (в сумме до 65%) и неоднократного (до трех фаз) сжатия шовных прогибов [Конди, 1983] были обусловлены соответствующими фазами растяжения и сжатия в зоне экватора. Эти переменные условия могли быть вызваны как калечательным характером изменения расстояния до Луны и соответствующим изменением скорости осевого вращения Земли, типичным для фанерозоя [Авсюк, 1996], так и спровоцированы высокоэнергетическими ударами астероидов. Такие удары, учитывая глубину их воздействия, приводили к возбуждению мантии и возрождению плюмов. В условиях сжатия и высоких температур в корневых зонах зеленокаменных трогов за счет частичного плавления базитов могли выплавляться известково-щелочные магмы – андезиты (их присутствие часто приводят в качестве обоснования островодужной плито-тектонической природы зеленокаменных структур). Одновременно протекали процессы деформаций и метаморфизма трогового комплекса и ремобилизация тоналитовых («серых») гнейсов архейского фундамента с соответствующим ростом гранитогнейсовых валов. В конце этой стадии (2,7-2,8 млрд лет) в зонах, разделяющих зеленокаменные трогов, формировались высококальциевые метасоматические граниты с геохимическими метками типичными для рифтогенных магматических пород, связанных с плюмами [Глуховский и др. 2012].

В палеопротерозое (2.5-1.8 млрд лет) в результате накопления тепла под эпиархейской Пангеей (суперконтинент Колумбия) в плюм-тектоническом режиме происходили импульсивное растрескивание и трансформация протоконтинентальной коры, процессы внутрикорового и мантийного магматизма, а также высокотемпературного метаморфизма. Этот планетарный процесс термотектогенеза совпал или, скорее всего, был вызван гигантской высокоэнергетической астероидной бомбардировкой Земли. Об этом свидетельствуют многочисленные астроблемы разного размера на всех древних платформах, располагавшихся в зоне экватора. К ним можно отнести и недавно выявленный след Котуйканской астроблемы на севере Сибирской платформы возрастом 1900 ± 50 млн лет [Глуховский, 2010; Глуховский, Кузьмин, 2012], которая соизмерима с астроблемами Вредефорт в Южной Африке (2003 млн лет) и Садбери на юге Канады (1850 млн лет) [Катастрофические..., 2005]. Важнейшей особенностью таких импактных событий мощностью до 4×10^{22} джоулей являются не только размеры кольцевых структур диаметром 200-250 км и протяженность радиальных разломов, но и глубина трещиноватости, проникающая до мантии. С ударами астероидов палеопротерозоя связаны такие импактно-триггерные проявления магматизма, как гранофировые граниты и мафические дайки купола Вредефорт, рудоносный расслоенный норит-габбро-диорит-гранофировый магматический комплекс и офсетные дайки Садбери, а также массивы палеопротерозойских анортозитов Котуйканской структуры. Возможно, отголоском Котуйканского события на севере Сибирского кратона (в современных координатах) является возрождение Алданского плюма и связанных с ним массивов автономных анортозитов и гранитоидов палеопротерозоя [Глуховский, 2009], что гармонирует с выводом [Kumazawa et al., 1994] о радикальном изменении скорости осевого вращения Земли на этапе перехода от архея к протерозою. С этим явлением был связан катастрофический коллапс устойчивого плотностного расслоения земного ядра и возможно его перемещение, что привело к глобальным процессам

метаморфизма и мантийного плюмового магматизма, а также к увеличению соотношения K_2O/Na_2O в изверженных и осадочных породах, резкому увеличению отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в морской воде, к изменению угла наклона земной оси, миграции широт и другим адекватным геодинамическим процессам, которые зависят от ротационного режима планеты.

Необходимо отметить высокую магматическую проницаемость импактно-деформированной литосферы и в последующие тектоно-магматические этапы. Так, например, с радиальной системой разломов Котуйканской структуры связан рой даек долеритов мезопротерозоя Анабарского щита. В ареале ее тектонического влияния развиты тела девонских базальтов и кимберлитов, а также триас-юрских ультраосновных щелочных массивов. Эти мантийные породы внедрялись в импактно-деформированную литосферу во время дрейфа Сибирской платформы над горячими полями и, в частности, во время прохождения Сибирской платформы над Исландским плюмом [Кузьмин и др., 2011]

В заключение еще раз отметим возможную причинно-следственную связь между высокоэнергетическими ударами крупных астероидов, попадающих в пределы субэкваториального «горячего пояса» ранней Земли, и активизацией мантийных плюмов, с которыми были связаны соответствующие стадии ее тектоно-магматической эволюции.

Литература

- Авсюк Ю.Н. Приливные силы и природные процессы. – М.: Изд. ОИФЗ РАН, 1996. 188 с.
- Баренбаум А.А. Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция. – М.: ГЕОС, 2002. – 394 с.
- Глуховский М.З. Геологическая эволюция фундаментов древних платформ (нуклеарная концепция). – М.: Наука, 1990. – 215 с.
- Глуховский М.З. Ротационный фактор и некоторые проблемы сравнительной планетологии // Геотектоника. 2005. № 6. С. 3-18
- Глуховский М.З. Палеопротерозойский термотектогенез – ротационно-плюмовая модель Алданского щита // Геотектоника. 2009. № 3. С. 51-78.
- Глуховский М.З. Ротационно-плюмовый режим тектонической эволюции ранней Земли // Геофизические исследования. 2010. Т.3. № 11. С. 42-51
- Глуховский М.З., Кузьмин М.И. Котуйканская кольцевая структура: возможное свидетельство масштабного импактного события в палеопротерозое на севере Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2012. (в печати)
- Глуховский М.З., Кузьмин М.И., Баянова Т.Б., Серов П.А. Очково-порфиروبластические гранитоиды западной части Алданского щита: геохимия, возраст и механизм образования // Доклады Академии наук. 2012. Т. 443. № 4. С. 473-481.
- Глуховский М.З., Моралёв В.М., Кузьмин М.И. Горячий пояс ранней Земли и его эволюция // Геотектоника. 1994. № 5. С. 3-18.
- Катастрофические воздействия космических тел /ред. В.В. Адушкин и И.В. Немчинов/. Институт динамики геосфер РАН. – М.: ИКЦ «Академкнига». 2005. – 310 с.
- Конди К. Архейские зеленокаменные пояса. – М.: Мир. 1983. – 390 с.
- Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В., Кравчинский В.А. Фанерозойский внутриплитный магматизм северной Азии: абсолютные палеографические реконструкции Африканской низкоскоростной мантийной провинции // Геотектоника. 2011. № 6. С. 3-23.
- Стовас М.В. Некоторые вопросы тектоногенеза // Проблемы планетарной геологии. М.: Госгеолтехиздат, 1963. С. 225-285.
- Тетерев А.Л., Немчинов И.В., Рудак Л.В. Удары крупных планетезималей по ранней Земле // Астрономический вестник. 2004. Т. 38. № 1. С. 43-52.
- Binder A.V. The moon: its figure orbital evolution // Geophys. Res. Lett. 1982. V. 9. № 1. P. 33-36.
- Glikson A., Vickers J. The 3.26-3.24 Ga Barberton asteroid impact cluster: Tests of tectonic and magmatic consequences, Pilbara Craton, Western Australia // Earth and Planet. Sci. Lett. 2006. V.241 P. 11-20.
- Koeberl C. Impact Processes on Early Earth // Elements. 2006. V. 2. № 4. P. 211-216.
- Kumazawa M., Yoshida S., Ito T., Yoshioka H. Archean-Proterozoic boundary interpreted as a catastrophic collapse of the stable density stratification in the core // Jour. Geol. Soc. Japan. 1994. V. 100. № 1. P. 50-59.

ПЕТРОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ КИСЛЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД РАЗЛИЧНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК

Гребенников А.В., Попов В.К., Ханчук А.И.

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток,

e-mail: greandr@hotmail.com

Л.В. Таусон является основателем в изучении и геохимической систематизации магматических пород. Он впервые выделил геохимические типы гранитоидов и показал, что геохимические особенности этих пород определяются в первую очередь их генезисом [Таусон, 1977]. Это направление получило дальнейшее развитие в работах М.И. Кузьмина, который использовал геохимический состав магматических пород для палеогеодинамических реконструкций с позиции плитовой тектоники [Кузьмин, 1985]. В настоящее время разработано значительное количество диагностических (дискриминантных) диаграмм на основе геохимического состава кислых магматических пород, позволяющих распознавать геодинамические обстановки проявления магматизма. Однако, наиболее используемые дискриминантные диаграммы (Pearce et al., 1984; Batchellor, Bowden 1985; Meshede, 1985; Harris et al., 1986; Maniar, Piccoli, 1989; Papu et al., 1989; Великославинский, 2003 и др.) были построены исключительно для гранитных пород. Ранее [Великославинский, 2003] подчеркивалось, что правомерность применения таких диаграмм для вулканических пород специально не исследовалась. Одновременно была показана тождественность химического состава интрузивных и вулканических пород на примере интрузивных и вулканических пород субдукционных и внутриплитных обстановок. Другие исследователи [Короновский, Демина, 2011] приходят к выводу, что использование таких («гранитных») диаграмм для вулканических пород (дацитов и риолитов) может приводить к недостоверным выводам. С такой проблемой мы столкнулись при изучении позднемеловых и палеогеновых игнимбритов Восточного Сихотэ-Алиня [Попов, Гребенников, 2011]. По результатам тектонических и геохимических (по базальтам) реконструкций развития континентальной окраины Азии в мезозое-кайнозое формирование вулканитов в позднем мелу происходило в процессе субдукции, а в палеогене – в процессе скольжения литосферных плит [Ханчук и др., 1997, Ханчук, Мартынов, 2011]. На большинстве дискриминантных геохимических диаграмм точки состава этих вулканических пород занимают неопределенное положение, одновременно располагаясь в полях гранитов островных и континентальных вулканических дуг, а также в полях гранитоидов коллизионных и внутриплитных обстановок. В связи с этим нами была предпринята попытка построения дискриминантных петрохимических диаграмм для вулканических пород кислого состава. Так, на диаграммах $CaO+MgO - K_2O+Na_2O$ и $CaO+MgO - FeO+Fe_2O_3$ были отчетливо разделены поля позднемеловых и палеогеновых игнимбритов Восточного Сихотэ-Алиня (рис. 1). Однако, решение задачи по выявлению тектонических обстановок проявления древнего кислого вулканизма возможно только на основе обобщения аналитических данных по дацитам и риолитам современных геодинамических обстановок – надсубдукционных островных дуг и активных континентальных окраин, окраинноконтинентальных зон скольжения литосферных плит, внутриплитного магматизма континентальных рифтов и океанических островов, зон спрединга. Вулканизм коллизионных зон обусловлен скольжением литосферных плит в ходе и после их коллизии.

Для построения диаграмм были использованы опубликованные данные химического состава пород В.Л. Леонова и Е.Н Гриб (2004); С.Р. Bacon et al., (1981); Р.Е. Baker (1974); J. Barron et al., (1991); В. Bonnicksen et al. (2008); Н.Е. Cathey and В.Р. Nash (2004); В. Coira and S.K. Mahlburg (1993); В.Р. Frost et al. (2001); D. Geist et al., (1995). Girard G., and Stix J. (2010); W. Hildreth et al. (2004); K. Jonasson et al. (1992); K. Jonasson (1994); К.М. Haase et al. (1997); M. Karsten et al. (1974); В. Kieffer et al. (2002); D.C. Noble et al. (1984); Н. Pichler and W. Zeil (1971); С.Ј. Pritchard and P.В. Larson (2012); S.L. Silva and P.W. Francis (1989); T. Trua et al. (1999); J.В. Whalen et al. (1987), Исландия и срединно-океанический хребет (1978);

Магматические горные породы (1987) и др., общей сложностью около 500 химических анализов, отражающих состав основных фациальных типов вулканических пород (туфов, игнимбритов, лав, экструзивных тел) и характеризующих кислый вулканизм типовых геодинамических обстановок. В выборку включались только кислые вулканические породы с содержанием SiO_2 более 67 мас.%, не подверженные наложенным вторичным изменениям, имеющие потери при прокаливании не более 4 мас.%. Исключались породы, представляющие фрагменты стекол, фьямме и экстремальные породы, представляющие крайние члены высокодифференцированных расплавов и продукты ликвации. Составы были пересчитаны на сухой остаток и приведены к 100 %. Молекулярные и атомные количества рассчитывались по стандартным методикам.

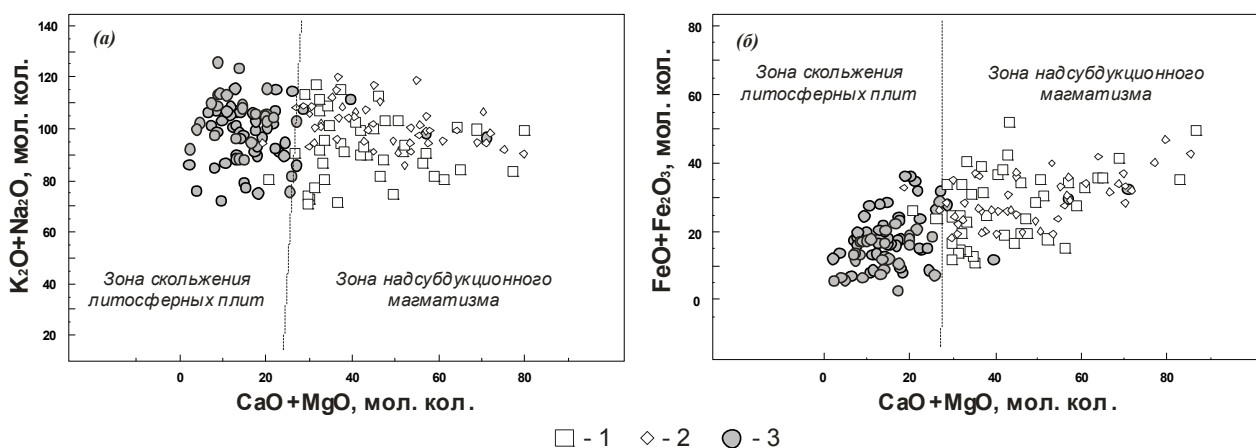


Рис. 1. Диаграммы: (а) $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - $\text{CaO}+\text{MgO}$ (мол. кол.); (б) $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ - $\text{CaO}+\text{MgO}$ (мол. кол). 1 – кристаллоигнимбриты приморского комплекса, турон-кампан; 2 – туфы и игнимбриты сияновского, каменского и левособолевского комплексов, маастрихт; 3 – игнимбриты и вулканические стекла богопольского комплекса, палеоцен-эоцен.

Выбор за основу петрохимических параметров обусловлен особенностями поведения микроэлементов в кислых расплавах. Мы согласны с выводами [Frost et al., 2001] о том, что существующие геохимические классификации гранитных пород, основанные на концентрациях рассеянных и редких элементов, не могут однозначно выявить магматический источник или тектоническую позицию. Рассеянные элементы в кислых расплавах, в отличие от базальтов, обычно являются некогерентными [Bea, 1996]. Как правило, REE, U, Th и Zr главным образом входят в состав акцессорных минералов: апатита, циркона, титанита, ортита и монацита, а Nb и Y концентрируются в оксидах и амфиболах, и их содержание определяется процессами кристаллизации, ход которой определяют интенсивные параметры (фугитивность кислорода и воды). Коровая контаминация также имеет гораздо большее влияние на содержания рассеянных элементов в кислых (гранитных) расплавах по сравнению с петрогенными оксидами. Таким образом, уверенность в степени использования рассеянных элементов и их отношений как фактора классификации гранитных пород может оказаться двусмысленной при идентификации магматического источника или тектонического положения.

В результате многочисленных эмпирических построений тройных и бинарных петрохимических диаграмм наиболее удачной оказалась бинарная диаграмма $\text{Al}/(\text{Ca}+\text{Mg}) - \text{Fe}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ (рис. 2). Как можно увидеть на представленной диаграмме, точки состава пород с незначительным перекрытием образуют четыре основных поля. Первое поле (I) образуют вулканические породы зон надсубдукционного магматизма островодужного и окраинноконтинентального типов. К ним относятся дациты и риолиты Каскадных гор (США), игнимбриты фронтальной зоны Андийского пояса (Аргентина, Боливия, Чили) и игнимбриты Камчатки (вулк. Узон и Семячик). Второе поле (II) – вулканы зон скольжения внутри- и окраинноконтинентального типов. Они представлены риолитами экструзивных куполов и лавовых потоков провинции Косо в Калифорнии и Йеллоустонской

суперкальдеры (США). В третьем поле (III) объединены щелочные породы – игнимбриты Эфиопского рифта, пантеллериты и комендиты вулкана Пектусан (граница КНДР и Китая), кислые вулканические стекла и брекчии плато Кергелен (Индийский океан) и риолиты океанических островов (Пасхи, Сокорро, Аскеншин, Боувет и др.). Четвертое поле (IV) образуют кислые вулканы зон спрединга. К ним относятся риолиты вулкана Алькедо (остров Галапагос) и Исландии. Таким образом, выделенные поля I-IV отвечают составу кислых вулканических пород современных геодинамических обстановок.

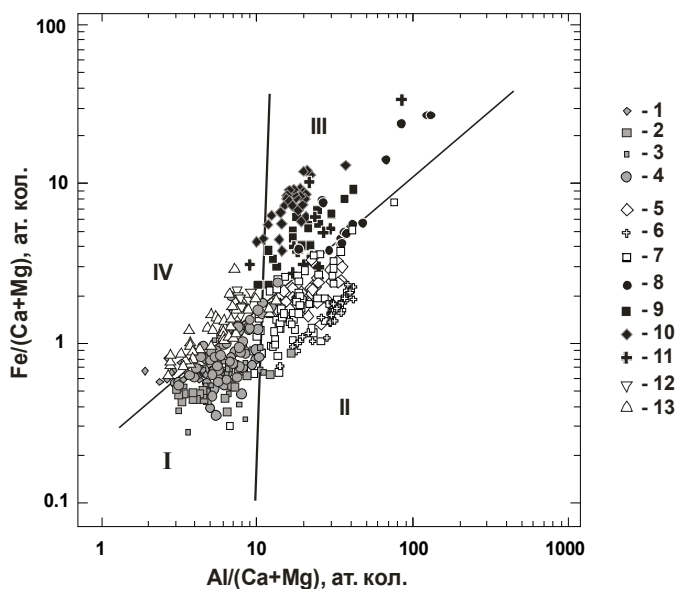


Рис. 2. Диаграмма Al/(Ca+Mg) - Fe/(Ca+Mg). I. Зоны надсубдукционного магматизма островодужного и окраинноконтинентального типов: 1 – риолиты Камчатки (вулк. Узон и Семьячик); 2 – риолиты Анд (Чили, Боливия, Аргентина); 3 – риолиты Каскадных гор (Сев-Зап. США); 4 – риолиты Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса (Приморье). II. Магматизм зон скольжения литосферных плит внутри- и окраинноконтинентального типов: 5 – риолиты экструзивных куполов и лавовых потоков (Калифорния, США); 6 – риолиты Йеллоустона (Вост. США); 7 – риолиты богопольского вулканического комплекса (Приморье). III. Зоны внутриплитного магматизма океанического и внутриконтинентального типов: 8 – риолиты о-ва Кергелен (Индийский океан); 9 – риолиты С.Кореи (вулк. Пектусан); 10 – риолиты рифтовой системы Эфиопии; 11 – риолиты океанических островов. IV. Магматизм зон спрединга: 12 – риолиты о-ва Галапагос; 13 – риолиты Исландии.

На следующем этапе на диаграмму были вынесены точки состава позднемиоценовых игнимбритов приморской серии и палеогеновых игнимбритов богопольского комплекса (Восточный Сихотэ-Алинь). В выборку были включены как собственные материалы исследований, так и литературные данные В.Г. Сахно (2001), А.М. Курчавова (1979), В.А. Михайлова (1989), В.В. Ветренникова (1976), В.А. Баскиной (1982) и др. На разработанной диаграмме (рис. 2) точки состава позднемиоценовых вулканических пород оказались в поле пород надсубдукционных обстановок (поле I), а палеогеновых игнимбритов – в поле вулканических пород зон скольжения литосферных плит. Полученные данные подтвердили сделанные ранее [Ханчук и др., 1997; Ханчук, Мартынов, 2011] аналогичные выводы о тектонических обстановках проявления магматизма на континентальной окраине Азии в позднемиоценовой и палеогеновый периоды. Эти выводы находят подтверждение данными по геолого-структурным особенностям развития кислого вулканизма Восточного Сихотэ-Алиня. Так, турон-кампанские эффузивные образования приморской серии слагают линейную структуру Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса. Они представлены кристаллонасыщенными платоигнимбритами риолитов, риодацитов и дацитов S-типа, сформированных в результате высокообъемных трещинных извержений кислых магм. Образование высокоглиноземистых кристаллонасыщенных платоигнимбритов приморской серии происходило в окислительной обстановке с участием водных флюидов, характерных для вулканизма надсубдукционного геодинамического режима. В кампане-маастрихте наблюдается локализация вулканических центров извержений в пределах вулканотектонических структур депрессионного типа, наложенных на поля платоигнимбритов вулканического пояса. Для этого периода характерен вулканизм бимодального типа. Продукты кислого вулканизма, выделенные в составе каменского, левособолевского и сияновского комплексов представлены туфами и игнимбритами дацит-риолитового состава, а самаргинского и дорофеевского комплексов базальтами, андезитами и дацитами. Геохимический состав кислых эффузивов кальдерного типа этого периода еще близок

платоигнимбрикам S-типа приморской серии. Породы палеоцен-раннеэоценового эксплозивного кислого вулканизма богопольского комплекса выполняют кальдеры обрушения и представлены туфами, гиалоигнимбриками и субвулканическими телами витрофировых дацитов и риолитов – производными высокоглиноземистых (S-тип) и железистых (А-тип) магм. Высокожелезистые гиалоигнимбрики А-типа завершающих этапов богопольского комплекса несут ярко выраженные минералогические и геохимические признаки взаимодействия коровых магм с обогащенным материалом подлитосферной мантии. Их формирование возможно при участии восстановленных (существенно водородных) флюидов [Grebennikov, Maksimov, 2006], источником которых в процессе образования кислых коровых магм является обогащенное вещество астеносферы. Эти признаки свойственны для мантийного и корового магматизма зон растяжения, связанного с окраинноконтинентальным режимом скольжения литосферных плит [Ханчук и др., 2009].

В данной работе мы приводим первые результаты эмпирического построения диагностической диаграммы для кислых вулканических пород, которая подтверждает выводы об индивидуальности химического состава кислых вулканических пород субдукционных, внутриплитных и спрединговых обстановок и зон скольжения. Первая апробация диаграммы на примере позднемиоценовых и палеогеновых вулканитов свидетельствует о возможности ее использования для тектонических реконструкций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ДВО РАН 12-III-A-08-155.

Литература

Великославинский С.Д. Геохимическая типизация кислых магматических пород ведущих геодинамических обстановок // Петрология. 2003. Т. 11. № 4. С. 363-380.

Короновский Н.В., Демина Л.И. Магматизм как индикатор геодинамических обстановок: учебное пособие. МГУ, Геологический факультет. – М.: КДУ, 2011. – 232 с.

Кузьмин М.И. Геохимия магматических пород фанерозойских подвижных поясов. – Новосибирск: Наука, 1985. – 200 с.

Попов В.К., Гребенников А.В. Геохимические особенности позднемиоценового и палеогенового игнимбритового вулканизма Восточного Сихотэ-Алиня как индикаторы смены геодинамического режима на рубеже мезозоя-кайнозоя / Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит». – Владивосток: Дальнаука, 2011. С. 262-265.

Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М.: Наука, 1977. – 279 с.

Ханчук А.И., Голозубов В.В., Мартынов Ю.А. и др. Раннемиоценовая и палеогеновая трансформные континентальные окраины (калифорнийский тип) Дальнего Востока России // Тектоника Азии. – М.: ГЕОС, 1997. С. 240-243.

Ханчук А.И., Мартынов Ю.А. Тектоника и магматизм границ скольжения океанических и континентальных литосферных плит / Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит». – Владивосток: Дальнаука, 2011. С. 45-49

Ханчук А.И., Мартынов Ю.А., Перепелов А.Б., Крук Н.Н. Магматизм зон скольжения литосферных плит: новые данные и перспективы / Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Петропавловск-Камчатский. 2009. Т. 1. С. 32-37.

Bea F. Residence of REE, Y, Th, and U in granites and crustal protoliths, implications for the chemistry of crustal melts // Journal of Petrology. 1996. V. 37. P. 521-552.

Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., et al. A geochemical classification for granitic rocks // Journal of Petrology. 2001. V. 42, № 11. P. 1771-1802.

Grebennikov A.V., Maksimov S.O. Fayalite rhyolites and a zoned magma chamber of the Paleocene Yakutinskaya volcanic depression in Primorye, Russia // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2006. V. 101. № 2. P. 69-88.

МАГМАТИЗМ И ТЕКТОНИЧЕСКИЕ СОБЫТИЯ ПОЗДНЕГО МЕЗОЗОЯ В ЭВОЛЮЦИИ БУРЕЯ-ЦЗЯМУСИНСКОГО СУПЕРТЕРРЕЙНА

Дербекко И.М.

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск,
e-mail: derbeko@mail.ru

Бурей-Цзямусинский супертеррейн является составляющей Амурской плиты (микроконтинента по [Зоненшайн и др., 1990]) восточной части Евразии. Расчеты ряда авторов [Ашурков и др., 2011 и др.] показали, что восточная граница Амурской плиты проходит по одной из ветвей системы разломов Тан-Лу, которая соответствует восточной границе Бурей-Цзямусинского супертеррейна (рис. 1). Северная граница определяется по его контакту с Монголо-Охотским орогенным поясом [Парфенов и др., 2003]. На западе и юге супертеррейн граничит с палеозойскими-раннемезозойскими орогенными поясами: Южномонгольско-Хинганским, Солонкерским, Вундурмиао [Парфенов и др., 2003].

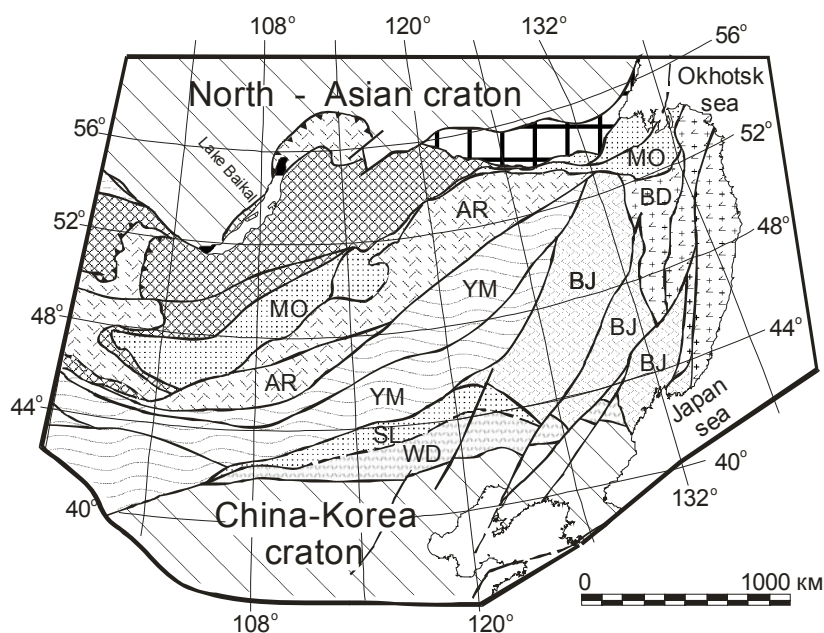


Рис. 1. Орогенные пояса: МО – Монголо-Охотский, YM – Южномонгольско-Хинганский, SL – Солонкерский, WD – Вундурмиао; супертеррейны: BJ – Бурей-Цзямусинский, AR – Аргунский; BD – Баджалский террейн [Парфенов и др., 2003].

По мнению [Зоненшайн и др., 1990] присоединение этого супертеррейна к Аргунскому произошло во второй половине палеозоя. А затем, уже Амурский микроконтинент, совместно с Северо-Китайской плитой, продвигался на север и аккретировал к Сибирской платформе в раннем мелу по [Шарову и др., 1992], поздней юре [Павлов, Парфенов, 1973] или в конце палеозоя [Парфенов и др., 1996]. Есть мнение [Геодинамика и магматизм..., 2006], что в позднем мезозое шовная зона между Амурским микроконтинентом и Монголо-Охотской сутурой амальгамировалась вулканоплутоническими комплексами. Но данные по геохронологии и вещественному составу этих комплексов отрицают позднемезозойское единство в эволюции супертеррейнов, слагающих Амурский микроконтинент. Для северных флангов Аргунского супертеррейна и Южномонгольско-Хинганского орогенного пояса установлены следующие этапы вулканической активности: 147 Ма – субщелочной риолитовый комплекс; 140-122 Ма – дифференцированный известково-щелочной вулканоплутонический комплекс; 119-97 Ма – бимодальный вулканоплутонический комплекс [Derbeko, 2012]. Бимодальные комплексы сопровождают закрытие Монголо-Охотского бассейна в пределах и западного [Типы магм, 2006] и восточного [Derbeko, 2012] звеньев Монголо-Охотского пояса. Но их аналоги отсутствуют в зоне сочленения Монголо-Охотского пояса и Бурей-Цзямусинского супертеррейна.

В пределах северного фланга Бурей-Цзямусинского супертеррейна континентальный вулканизм соответствует трем возрастным этапам: начало раннего мела (136 Ма), апт-альб (117-105 Ма), конец раннего мела – альб (101-99 Ма). Распространение вулканитов начала

раннего мела приурочено к контурам Амуро-Зейской впадины, которая продолжается в юго-западном направлении впадиной Сунляо (Китай), где также установлены кислые вулканиты с возрастом 136 Ма [Wang et al., 2002]. Эти вулканиты принадлежат внутриплитным образованиям. Низкокалийевые андезиты поярковского комплекса формируются на территории супертеррейна в конце раннего мела (117-107 Ма). Породы бурундинского комплекса с возрастом 111-105 Ма расположены вдоль южной границы Монголо-Охотского пояса на территории Бурей-Цзямусинского супертеррейна [Дербеко, 2010]. В интервале 108-105 Ма вдоль восточной границы супертеррейна (современные координаты) формируются андезиты станолирского комплекса. Геохронологические данные для лав и субвулканических тел определяют время формирования магматической составляющей. Но начало их становления фиксируется с накопления туфогенно-осадочной части покровных фаций. Мощность этой составляющей для всех комплексов 200-450 метров. Туфогенно-осадочный разрез поярковского комплекса накапливался в готерив-барремское время, а бурундинского и станолирского – в баррем-аптское время. Все вулканиты относятся к известково-щелочной низко- и высококалийевой сериям. Они характеризуются надсубдукционным типом распределения микроэлементов (Nb и Ta минимумы, повышенные содержания Ba, Rb, K, Ti, Sr). Было показано, что образования бурундинского комплекса представляют фрагмент островной дуги, которая формировалась на окраине Бурей-Цзямусинского супертеррейна [Дербеко, 2010].

Диаграмма [Gill, 1981] иллюстрирует, что образование исходного расплава для этих трех комплексов происходило за счет плавления перидотита. Соотношение $[Tb/Yb]_{PC1} < 1.8$, это значит, что магмоформирующими субстратами являлись шпинелевые перидотиты [Wang et al., 2002a]. При этом степень плавления субстрата шпинелевого перидотита закономерно понижалась от вулканитов поярковского комплекса к вулканитам станолирского. Таким образом, частично породы этих трех комплексов можно рассматривать, как первичные, что подтверждается отсутствием (или слабым проявлением) Eu-вых аномалий – одного из критериев первичности магм. Отношения некогерентных элементов (Ce/La, Zr/La, Nb/La, Th/La, Yb/La) не только близки постоянным величинам, но они также коррелируются между собой, что свидетельствует в пользу принадлежности пород этих трех комплексов к единому магматическому этапу, производные которого претерпевали эволюцию в связи с затуханием субдукционных процессов. Многие авторы связывают с затуханием субдукции понижение концентраций Sr и повышение содержаний Ce и Th, что видно по геохимическим характеристикам пород этих комплексов в направлении от вулканитов поярковского к вулканитам станолирского комплекса: Sr – от 1029 ppm до 153 ppm, Ce – от 28.52 ppm до 75.07 ppm, Th – от 1.7 ppm до 15.89 ppm. Их принадлежность к единому магматическому процессу подтверждает соотношение Zr/Nb-Nb/Th, согласно которому все эти образования выплавлялись из источника близкого по составу к источнику типа EN [Геншафт и др., 2006] с присутствием компоненты деплетированного источника. Серия геохимических индикаторов (Nb/La, La/Ta, Ta/Th и др.) указывает на то, что магмы этих вулканитов были также подвержены контаминации коровым веществом. По соотношению Ce/Y (< 4) и La/Nb (< 3.5) образование пород комплексов происходило за счет смешения с корой продукта частичного плавления шпинелевого перидотита мантии [Hoffman, 1997].

Завершается вулканическая активность в пределах рассматриваемой территории 101-99 Ма назад формированием внутриплитного вулcano-плутонического комплекса [Дербеко, 2012].

Выше сказано, что на севере Бурей-Цзямусинский супертеррейн граничит с Монголо-Охотским орогенным поясом. Вдоль этого пояса развиты палеозойские и мезозойские контрастные образования [Типы магм..., 2006; Derbeko, 2012]. Формирование этих комплексов происходило в условиях коллизионного сжатия, обусловленного сближением Северо-Азиатского и Сино-Корейского кратонов и (возможного) воздействия плюма на участок, находящийся в условиях коллизионного сжатия. Бимодальные комплексы имеют линейное распространение в обрамлении Монголо-Охотского пояса. Но на востоке их

распространение ограничено структурами Буряя-Цзямусинского супертеррейна. Можно предположить, что эта территория не претерпевала подобных процессов.

Для территории Буряя-Цзямусинского супертеррейна разработана схема тектонического развития [Liu Zhaojun et al., 1994], на которой показано, что в интервале поздняя юра – ранний мел в бассейне Сунляо доминировало растяжение, спровоцированное изменениями движения плиты Изнага. В результате чего около 135 лет назад сформировались рифтообразные структуры [Liu Zhaojun et al., 1994], которые заполнились углесодержащими осадками и вулканитами кислого состава. В этот период в пределах рассматриваемой территории формируется комплекс кислых вулканитов с возрастом 136 Ма. В интервале 136-120 Ма территория представляла пассивную континентальную окраину. Временной этап формирования пород поярковского, бурундинского и станолирского комплексов соответствует моменту, когда плита Изнага меняла направление движения с северного на северо-западное. При этом угол поворота плиты составлял почти 30° [Miyuama, Seno, 1986]. В этот период происходила пологая субдукция океанической плиты под континент со скоростью >20 см/год. Поэтому становление пород на континентальной коре в условиях субдукции андийского типа представляется вполне допустимым.

Ю.С. Бретштейном и А.В. Климовым [Геодинамика, магматизм..., 2006] получены палеомагнитные данные для главных тектонических единиц юга Дальнего Востока. Согласно этим данным в юре-неогене Буряя-Цзямусинский супертеррейн находился на весьма значительном удалении от Северо-Китайской плиты.

Можно предположить, что в интервале 120-105 Ма назад на всей территории Буряя-Цзямусинского супертеррейна происходила вулканическая деятельность, обусловленная субдукционными процессами. В течение этого времени вулканические образования теряли типично субдукционные петро-геохимические признаки: в них понижалось содержание Sr, повышались количества Ce, Th, Nb, Ta, Rb, K, Ti. Такие изменения в составе пород указывают на затухание активных субдукционных процессов. Временной этап формирования пород этих трех комплексов соответствует этапу пологой субдукции океанической плиты под окраину Буряя-Цзямусинского супертеррейна.

В интервале 105-101 Ма лет на территории Буряя-Цзямусинского супертеррейна полностью затухают магматические процессы. А 101 Ма назад формируется внутриплитный вулкано-плутонический комплекс кислых–щелочных пород. Как наиболее вероятный тектонический сценарий при формировании этих пород, автором рассматривается коллизия Буряя-Цзямусинского и Баджальского террейнов, что подтверждается палеомагнитными данными [Геодинамика, магматизм..., 2006].

Заключение. На основании сопоставления времени формирования, петро- и геохимических характеристик, принадлежности к единому магматическому очагу пород андезитовой формации Буряя-Цзямусинского супертеррейна (поярковского, бурундинского и станолирского комплексов) можно констатировать: образования изученных комплексов имеют близкие геохронологические и геохимические параметры и родственны надсубдукционным вулканитам известково-щелочных серий. Изменения содержаний макро- и микрокомпонентов в составе вулканических комплексов можно объяснить смешением мантийного источника флюидов при частичном плавлении нижней континентальной коры и субдуцируемой плиты на ее контакте с мантией. Это подтверждается присутствием «адакитового компонента» – следов плавления океанической плиты в породах поярковского и бурундинского комплексов: наличие магнезиальных андезитов и андезибазальтов, высокие концентрации Sr и Ba, низкие концентрации HREE при высоких отношениях La/Yb и низких K/La. В интервале 120-105 млн лет назад территория Буряя-Цзямусинского супертеррейна представляла активную континентальную окраину. В течение этого времени вулканические образования теряли типично субдукционные признаки, что связано с затуханием активных субдукционных процессов. А размещение и геохимические характеристики вулканических пород этих комплексов указывают на направление движения субдуцируемой океанической плиты: его северная территория в этот период была развернута в сторону океана. Можно

предположить, что Буряя-Цзямусинский супертеррейн в момент формирования этих трех комплексов не был составляющей Амурского микроконтинента, а являл собой самостоятельный геологический объект. Его присоединение к Амурскому микроконтиненту произошло гораздо позднее альба.

Литература

Ашурков С.В., Саньков В.А., Мирошниченко А.И., Лухнев А.В., Сорокин А.П., Серов М.А., Бызов Л.М. Кинематика Амурской плиты по данным gps-геодезии // Геология и геофизика. 2011. № 2. С. 299-311.

Генштафт Ю.С., Грачев А.Ф., Салтыковский А.Я. Геохимические особенности кайнозойских базальтов Монголии: проблема природы мантийных источников // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 3. С. 377-389.

Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. – Vladivostok: Dalnauka. 2006. – 572 p.

Дербек И.М. Позднемезозойский вулканизм Монголо-Охотского пояса (восточное окончание и южное обрамление восточного звена пояса). – Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing. 2012. – 97 p.

Дербек И.М., Агафоненко С.Г., Козырев С.К., Вьюнов Д.Л. Умлекано-Огоджинский вулканогенный пояс [проблемы выделения] // Литосфера. 2010. №3. С. 70-77.

Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. Тектоника литосферных плит территории СССР. – М.: Недра. 1990. Кн.1. – 328 с.

Павлов Ю.А., Парфенов Л.М. Глубинное строение Восточно-Саянского и Южно-Алданского ограничений Сибирской платформы. – Новосибирск: Наука. 1973. – 111 с.

Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И., Бадарч Г., Беличенко В.Г., Булгатов А.Н., Дриль С.И., Кириллова Г.Л., Кузьмин М.И., Ноклеберг У., Прокопьев А.В., Тимофеев В.Ф., Томуртоого О., Х. Янь. Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2003. Т. 22. №6. С.7-41.

Парфенов Л.М., Булгатов А.Н., Гордиенко И.В. Террейны и формирование орогенных поясов Забайкалья // Тихоокеанская геология. 1996. Т.15. N4. С.3-15.

Типы магм и их источники в истории Земли. Ч.2. – М.: ИГЕМ РАН. 2006. – 280 с.

Шаров В.Н., Фефелов Н.И., Яблоновский Б.В. Датирование нижнепротерозойских стратифицированных образований Патомского нагорья Pb/Pb методом // Доклады РАН. 1992. Т.324. №5. С. 1081-1084.

Derbeko, I.M. Bimodal volcano-plutonic complexes in the frames of Eastern member of Mongol-Okhotsk orogenic belt, as a proof of the time of final closure of Mongol-Okhotsk basin, In: Updates in volcanology - A Comprehensive Approach to Volcanological Problems. Croatia: In Tech. 2012. P. 99-124.

Gill, J.B. Orogenic andesites and plate tectonic. – New York. 1981. – 390 p.

Hoffman, A.W. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism // Nature. 1997. V.385. P. 219-229.

Liu Zhaojun, Wang Xiaolin, Lui Wanghu, Xue Fang, Zhao. Manping. Formational mechanism of the Songliao and Hailaer Mesozoic basins of Mongholui – Suifenhe geoscience transekt region. In: M-SGT geological research group ed. Geological Research on Litosphere Structure and its Evolution of Mongholui – Suifenhe Geoscience Transekt Region of China, Beijing: Seismic Publishing House. 1994. P. 14-25 (in Chinese).

Maruyama, S., Seno, T. Orogeny and relative plate motions: example of the Japanese Islands // Tectonophysics. 1986. V.127. 3-4, №1. P. 305-329.

Wang, P.-J., W.-Z. Liu, Wang, S.-X., Song W.-H. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K/Ar dating on the volcanic rocks in the Songliao basin, NE China; constraints on stratigraphy and basin dynamics // Int. J. Earth Sci. 2002. V.91. P. 331-340.

Wang, K., Plank, T., Walker, J.D., Smith, E.I. A mantle melting profile the Basin and Range, SW USA // Journal of Geophysical Research. 2002a. V.107. № B1.

ТРАНСМАНТИЙНЫЕ ФЛЮИДЫ, ПЛЮМЫ И МАГМАТИЗМ.

Жатнуев Н.С.

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, zhat@gin.bsnet.ru

Гипотеза мантийных плюмов (МП) получила начало с работ [Wilson, 1965; Morgan, 1971] и со временем обрела развитие в виде идеи горячих полей [Зоненшайн, Кузьмин, 1983].

В работах [Добрецов, 2008; Пучков, 2009] всесторонне рассматривается предполагаемая природа МП. Из этих работ, а также из работы [Летников, 2001] следует, что причиной образования МП является дегазация ядра. Однако, механизмы подъема МП и детали эволюции в этих работах различны. По Н.Л.Добрецову [2008] источниками МП являются мантийные воронки на границе ядро-мантия, которые имеют термохимическую природу. По Ф.А.Летникову [2001] плюмы формируются за счет тепловых взрывов на границе ядро-мантия с выбросом газов при высоких Р-Т и «прожигающих» мантию по пути к поверхности. Конвективный механизм был предложен в работе [Griffiths, Campbell, 1990] – где в результате подъема легкого вещества образуется структура типа «голова-хвост».

По Ф.А.Летникову [2001] и Н.Л.Добрецову [2008] МП формируются путем проплавления непрерывного канала от ядра до основания литосферы. Но, как показано в работе [Жатнуев, 2010], в протяженных магматических каналах, возникает избыточное давление (ИД) намного превышающее прочность пород, и материал плюма должен бы непосредственно поступать на поверхность катастрофическими прорывами сквозь литосферу, чего не наблюдается. В случае, описываемом [Griffiths, Campbell, 1990], наоборот, подъем должен быть медленным и можно было бы наблюдать отклонение плюма от вертикали на значительный угол под воздействием «мантийного ветра» [Пучков, 2009].

Модель трансмантийных флюидов, предлагаемая автором, основана на возможности миграции порций флюидов в пластичной мантии в виде субвертикальных полостей-трещин. Суть механизма изложена в работе [Жатнуев, 2005]. Движение происходит за счет сжатия стенок полости литостатическим давлением, а флюид, в силу его меньшей плотности, передает давление в «голову» полости, где возникает ИД (рис. 1). При достаточной протяженности полости и разнице плотностей флюида и вмещающей среды ИД становится выше прочности породы и происходит «флюидоразрыв» в «голове» и схлопывание хвостовой части, что обеспечивает продвижение полости вверх аналогично всплыванию пузырей газа в жидкости.

Принимая ядро как источник флюида [Летников, 2001; Добрецов, 2008], учитывая его жидкое состояние и твердое состояние граничащей с ним мантии, можно предположить, что эмиссия газа приведет к образованию на границе ядро-мантия линз (горизонтальных полостей) (рис.2а), накапливающих флюид. Это может быть связано с достаточно большой скоростью эмиссии и невозможностью мантии поглотить газ или «пропустить» его вверх.

Возможно, образованием множества таких линз и их взаимодействием с веществом нижней мантии можно объяснить природу суперсвеллов слоя D", которые по данным [Burke et al., 2008] имеют не просто термальную природу, а являются вещественной неоднородностью. Но бесконечно разрастаться линзы не могут и при достижении критического размера (рис. 2б) они прорываются путем «флюидоразрыва», трансформируясь в вертикальную полость, и уходят в мантию. Понятие «критического размера» обосновано в работах [Жатнуев, 2010, 2012] и заключается в том, что при некоей достаточно большой высоте полости, содержащей флюид или магму, ИД в ней начинает превышать прочность пород, и происходит прорыв флюида (магмы) вверх путем гидроразрыва. В процессе подъема флюид разогревает и формирует стволую часть МП, которая фиксируется томографией как область медленной мантии. В ней перемещаются флюидные полости, достигающие основания литосферы, значительно более прочной, чем подлитосферная мантия.

Подлитосферная эволюция флюида. Имеется много данных об обнаружении компонентов мантийных флюидов в гидросфере, но нет фактов непосредственного выхода их на поверхность. Это значит, что наш механизм переноса флюида перестает действовать при подходе к литосфере, что связано с большей прочностью последней по сравнению с пластичной мантией. Проще говоря, поднимающиеся флюидные полости останавливаются на прочностном барьере у подошвы прочной литосферы из-за недостаточного ИД. Но при этом ИД достаточно для распространения трещин путем «флюидоразрыва» по латерали, что сопровождается прогревом литосферной и подлитосферной мантии, метаморфизмом и плавлением. В этом процессе формируется грибообразная голова плюма, представляющая область плавления мантии, которая, взаимодействуя с литосферой, частично ассимилирует и разупрочняет ее.

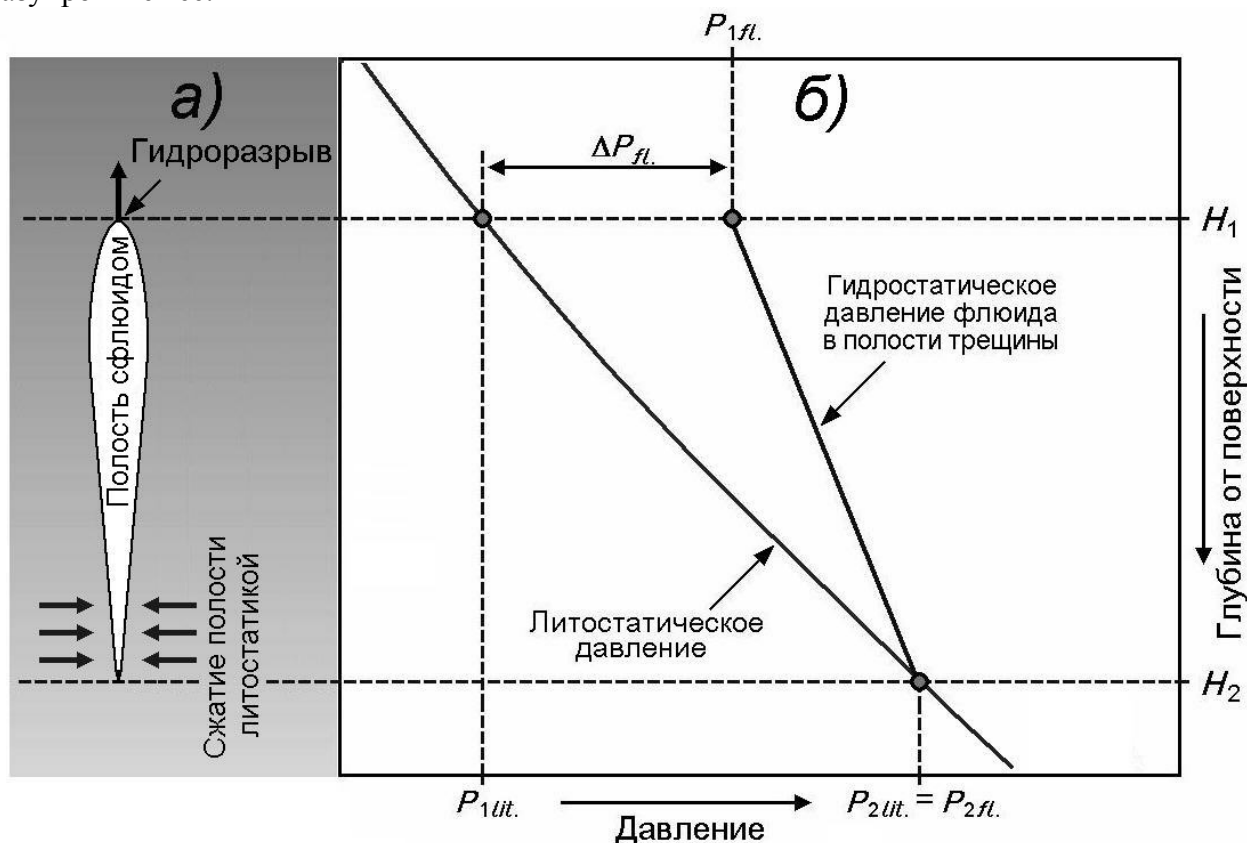


Рис. 1. Механизм возникновения ИД в замкнутой трещинной полости в условиях пластических деформаций: а) вертикальная полость с флюидом: стрелками показаны сжатие полости внизу и гидроразрыв в голове; б) графики литостатического и гидростатического давления в полости. $\Delta P_{fl.}$ – величина ИД флюида в голове полости.

Общая модель формирования и развития МП и плюмового магматизма представлена на рис. 2. В некоторой достаточно обширной области поверхности ядра источники газа формируют линзы, объединяющиеся по мере роста в более крупные (рис. 2а). По достижении критического размера ($h_{кр.}$) происходит прорыв и трансформация линзы в полость, которая уносит накопившийся флюид вверх (рис. 2б), после чего формирование линз флюида может возобновиться (рис. 2в).

На пути флюид взаимодействует с мантией, вызывая ее частичное плавление. Длительное существование потока вызывает разогрев и разуплотнение мантии и формирование «ствола» плюма (рис. 2г). При подходе к литосфере происходит остановка полостей, связанная с недостатком ИД, разогрев основания литосферы и выплавление магм, прорывающихся при достижении критической мощности очагов. Вследствие большого объема накопившейся магмы внедрение и излияние может приобрести массовость, характерную для трапповых провинций.

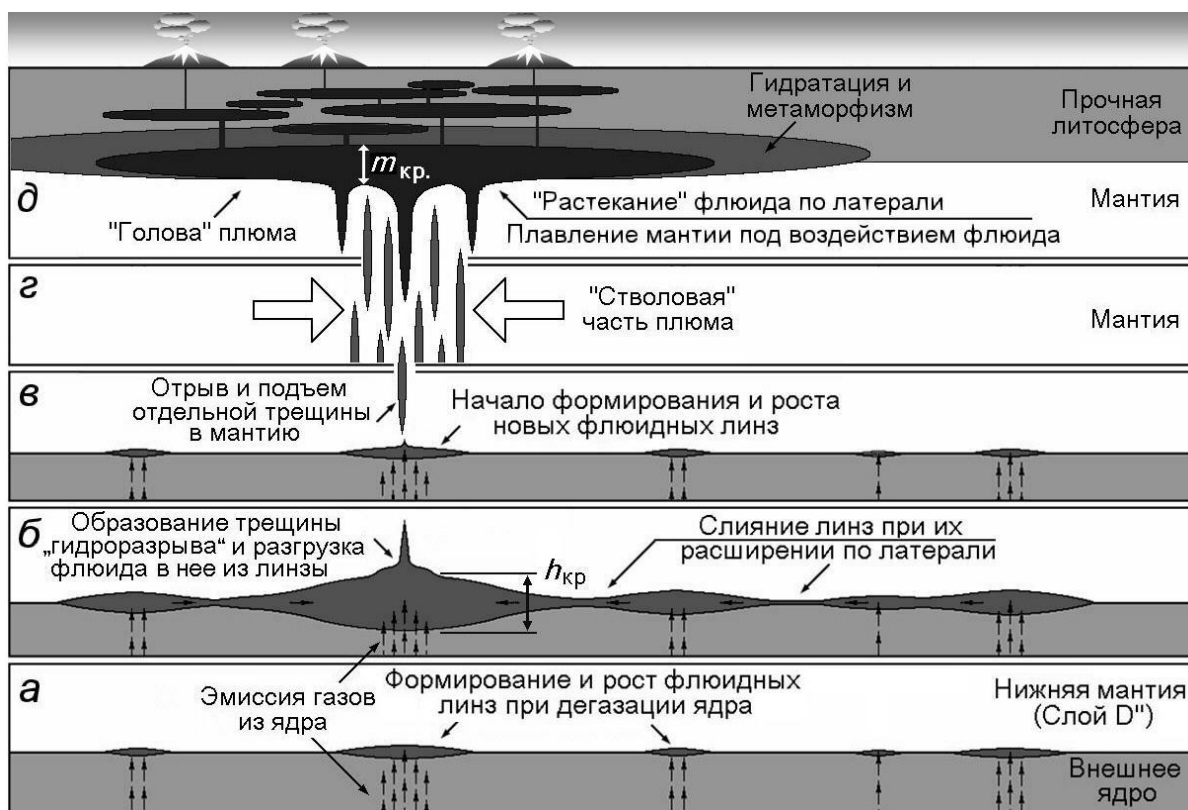


Рис. 2. Схема формирования плюмов и плюмового магматизма. *a-d* – последовательность процесса формирования плюма (вне масштаба). $h_{кр}$ – критическая высота линзы, необходимая для прорыва в мантию; $m_{кр}$ – критическая мощность магматического резервуара, необходимая для его прорыва.

Литература

- Добрецов Н.Л. Геологические следствия термохимической модели плюмов // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 7. С. 587-604.
- Жатнуев Н.С. Трещинные флюидные системы в зоне пластических деформаций // Доклады РАН. 2005., Т. 404. №3. С. 380-384.
- Жатнуев Н. С. Динамика глубинных магм // Доклады РАН. 2010. Т. 430. № 6. С. 787-791.
- Жатнуев Н. С. Трансмантийные флюидные потоки и происхождение плюмов // Доклады РАН. 2012. Т. 444. № 1. С. 50-55.
- Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И. Внутриплитовый магматизм и его значение для понимания процессов в мантии Земли // Геотектоника. 1983. № 1. С. 28-45.
- Летников Ф.А. Сверхглубинные флюидные системы и проблемы рудогенеза // Геология рудных месторождений. 2001. Т. 43. № 4. С. 291-307.
- Пучков В. Н. «Великая дискуссия» о плюмах: так кто же все-таки прав // Геотектоника. 2009. № 1. С. 3-22.
- Burke K., Steinberger B., Torsvik T.H., Smethurst M.A. Plume generation zones at the margins of Large Low Shear Velocity Provinces on the core-mantle boundary// Earth Planet. Sci. Lett. 2008. Vol. 265. № 1-2. P. 49-60.
- Griffiths R.W., Campbell I.H. Stirring and structure starting plumes // Earth Planet. Sci. Lett., 1990. V. 99. P. 66-78
- Morgan W.J. Convection plumes in the lower mantle // Nature. 1971. V. 230. P. 42-43.
- Wilson J.T. Evidence from oceanic islands suggesting movement in the Earth // Trans. Roy. Soc. London. 1965. V. 285. P. 145-156.

ПРОЯВЛЕНИЯ НИЖНЕКЕМБРИЙСКОГО ПЛЮМОВОГО МАГМАТИЗМА НА СЕВЕРО-ВОСТОКЕ СИБИРСКОГО КРАТОНА (ОЛЕНЕКСКОЕ ПОДНЯТИЕ)

Киселев¹ А.И., Кочнев² Б.Б., Ярмолюк³ В.В., Егоров¹ К.Н.

¹*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: akiselev@crust.irk.ru*

²*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: KochnevBB@ipgg.nsc.ru*

³*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, e-mail: volya@igem.ru*

Сибирский кратон за время своего существования был подвержен неоднократным перестройкам. Стабилизация его литосферы произошла в палеопротерозое около 1.9 млрд лет тому назад. В последующей истории кратон неоднократно вовлекался в различные континентальные агломерации, а также отторгался от них в ходе деструкции суперконтинентов. Соответствующие события зафиксированы проявлениями базитового магматизма разного возраста. Среди них наиболее выразительными являются позднекембрийские рои базитовых даек, возникшие при распаде Родинии и отразившие, по крайней мере, неопротерозойский возраст восточной и южной границ кратона.

Венд-нижнекембрийская тектоно-магматическая активизация имела место на северо-востоке кратона в пределах Оленекского поднятия, а также в Хараулахском сегменте Верхоянского складчато-надвигового пояса в низовьях р. Лены. Оленекское поднятие является уникальной областью по многократности, фациальному и вещественному разнообразию мантийного магматизма. Ранние проявления базитового магматизма относятся к мезопротерозою и нижнему кембрию. В среднем палеозое, а также в пермо-триасе на территории наблюдается пространственно-временное совмещение базитового и кимберлитового магматизма. К завершающей фазе фанерозойского магматизма относятся юрско-меловые кимберлитовые дайки и трубки.

Раннепалеозойская вулканическая активность на Оленекском поднятии была установлена в бассейне р. Хорбусуонки, правого притока р. Оленек [Леонов, Гогина, 1968]. Она выражена в широком распространении взрывного материала в виде базитовых трубок взрыва, небольших покровов базальтов, а также даек и силлов долеритов, прорывающих и перекрывающих верхневендские карбонатные отложения. Вмещающие отложения представлены известняками хатыспытской свиты, которые сверху сменяются более мелководными доломитами туркутской свиты. Кровля туркутской свиты маркируется карстовой поверхностью, на которой с несогласием залегает нижнекембрийская кессюсинская свита. На маломощных базальных песчаниках этой свиты участками развиты стратиформные тела взрывных брекчий мощностью от нескольких до 40 м. Обломки брекчий представлены фрагментами афанитовых трахибазальтов с микролитами санидина, доломитами, аргиллитами и детритовым кварцем. Возраст взрывных брекчий, определенный U-Pb методом по цирконам, имеет значение 543.9 ± 0.24 млн лет и коррелируется с возрастом гальки калиевых риолитов (534.6 ± 0.5 млн лет) из базальных нижнекембрийских конгломератов в разрезе Хараулахского поднятия [Bowring et al., 1993].

На исследуемой площади наиболее крупный покров базальтов расположен в долине р. Хорбусуонка. Эффузивы мощностью до 20 м залегают в нижней части кессюсинской свиты и перекрываются последовательно алевролитами, песчаниками и карбонатными породами. Базальты представляют собой плотные афанитовые породы с единичными вкрапленниками плагиоклаза (1-1.5 мм). Матрикс сложен тонкими лейстами полевого шпата, зернами клинопироксена и окиснорудных минералов.

По сравнению с базальтами их взрывные аналоги имеют более широкое распространение. Морфологически они представлены многочисленными трубками взрыва, расположенными в пределах главных магистральных разломов преимущественно С-З

простираются. Трубки округлой и овальной формы от 5-10 до 250 м в диаметре, часто сгруппированные в кластеры по нескольку тел. Диатремы выполнены взрывными брекчиями с переменным содержанием в обломочной фракции базальтов и вмещающих осадочных пород. Дезинтегрированная при взрыве базальтовая составляющая представлена в основном угловатыми обломками (от первых мм до 10 см и более) афанитовых базальтов. В составе взрывных брекчий в большом количестве присутствуют обломки вмещающих известняков и доломитов, реже алевролитов, песчаников и ксеногенного кварца. Обломки осадочных пород в составе брекчий принадлежат исключительно туркутской и хатыспытской свитам, что может указывать на неглубокое (первые сотни метров) заложение диатрем.

Субвулканические образования в бассейне р. Хорбусуонка представлены дайками и силлами. Здесь известны многоярусные интрузии долеритов, прорывающие вендские карбонатные отложения. Изученный Хатыспытский силл мощностью около 60 м имеет согласное залегание с доломитами одноименной свиты. Вместе с силами в районе присутствуют дайки мощностью от первых до 50 м, прорывающие вендские карбонатные отложения. Они имеют крутое падение и преимущественно северо-западное простирание. Одна из даек мощностью от 2 до 6 м прорывает туфобрекчии в центре диатремы диаметром 50-60 м. По минеральному составу дайки подобны силлам, долериты в которых не претерпели значительных вторичных изменений.

Базальты характеризуются высоким содержанием титана. По соотношению содержания щелочей они подразделяются на натровые и калиевые разновидности, которые наблюдаются в пределах отдельных участков базальтовых покровов. Вероятно, это связано с тем, что количественные отношения между натрием и калием определялись степенью постмагматического преобразования пород. В результате плагиоклаз частично или полностью замещался низким санидином. На классификационной диаграмме $Zr/TiO_2 - Nb/Y$ рассматриваемые базальты и долериты группируются в пограничной области между щелочными и субщелочными (толеитовыми) базальтами (рис.1).

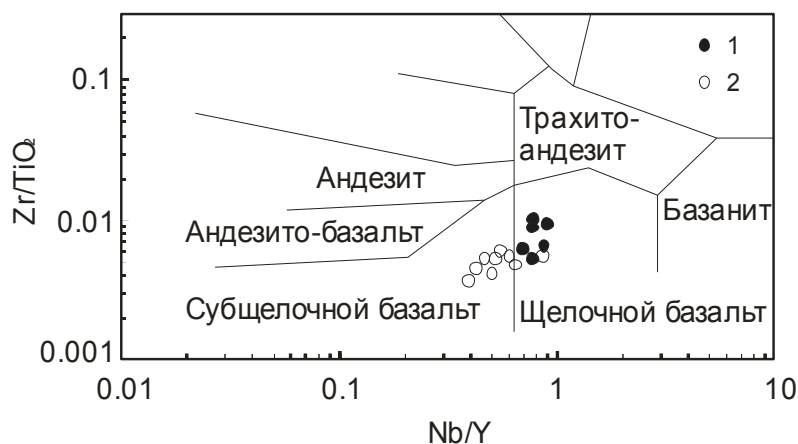


Рис. 1. Положение нижнекембрийских базитов Хараулахского (1) и Оленекского поднятий (2) на диаграмме $Zr/TiO_2 - Nb/Y$.

Силлы долеритов в целом изохимичны базальтам и отличаются от последних более значительными преобразованиями их первичного состава, особенно в кровле и в меньшей степени в подошве интрузивных тел (рис. 2, обр. К-602А, К-602В). При этом в одних частях интрузива наблюдается вторичное обогащение исходных долеритов магнием и калием и обеднение кальцием и стронцием, а в других сопряженных частях при типичном для долеритов содержании магния и кальция наблюдается ураганное повышение содержания стронция (0.36 мас. % Sr), бария (0.11 мас. % Ba) и высокое – калия (5.33 мас. % K_2O). Слабо измененные высокотитанистые долериты центральной части тела состоят из плагиоклаза, клинопироксена, псевдоморфно замещенного оливина (до 3 %), титаномагнетита и ильменита. Содержание K_2O в этих породах не превышает 0.7 мас. %. В отличие от силлов, долериты даек не подвержены столь значительным вторичным изменениям. Судя по

относительно низкому содержанию магния в базальтах, инициальные для них расплавы уже испытали значительное фракционирование до подъема к поверхности.

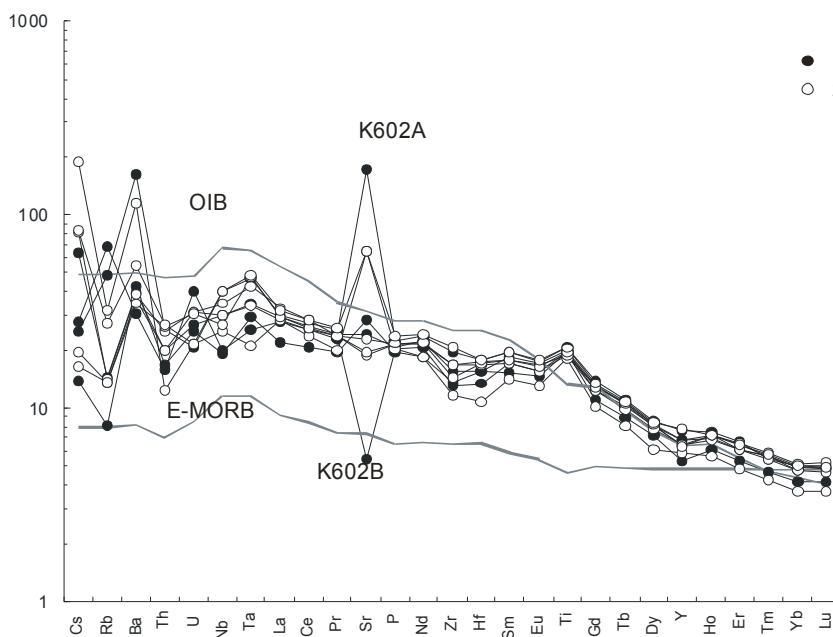


Рис. 2. Содержание элементов-примесей в нижнекембрийских долеритах (1) и базальтах (2) Оленекского поднятия, нормализованных к составу примитивной мантии.

Эксплозивные брекчи с минимальным количеством терригенной составляющей характеризуются высоким содержанием K_2O (4.2-5.9 мас. %) и аномально низким содержанием Na_2O (0.1-0.9 мас. %). С помощью микрозонда установлено, что вкрапленники в обломках базальтов сложены санидином, что формально сближает их с семейством калиевых трахибазальтов. На мультиэлементной диаграмме (рис. 2) четко выражены сильные колебания в концентрациях мобильных крупноионных литофильных элементов (Cs, Rb, Ba, Sr) в составах базальтов и долеритов. Содержания менее подвижных высокозарядных элементов (Th, Zr, Hf, Nb, Ta) более выдержаны. Рассматриваемые базиты характеризуются спектрами составов, расположенными между составами EMORB и OIB, тяготея к последним. На графике парных отношений $Th/Yb-Ta/Yb$ исследуемые базиты располагаются в пределах мантийного тренда, характеризующего вариации индикаторных отношений элементов в ряду между OIB и EMORB (рис. 3). Отсутствие (Nb, Ta) минимума в базитах (рис. 2) исключает заметное контаминирующее влияние коры или субдукционной компоненты на состав инициальных для них расплавов.

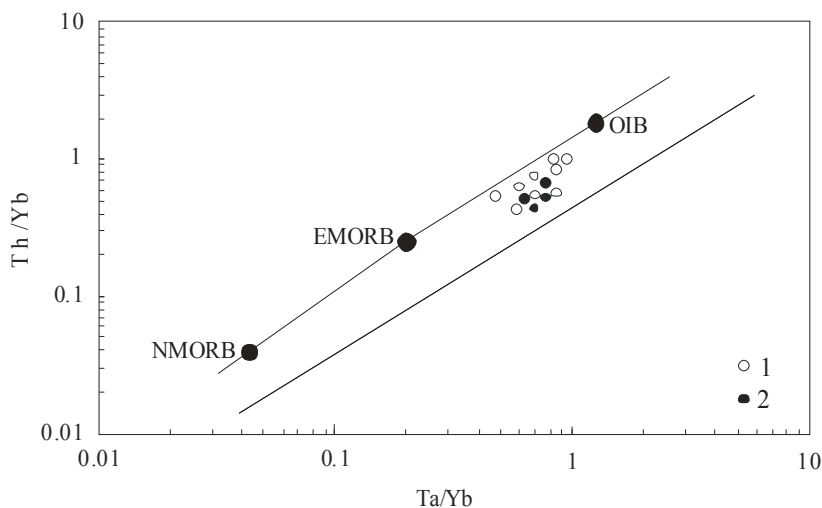


Рис. 3. Положение нижнекембрийских базитов Оленекского (1) и Хараулахского (2) поднятий на диаграмме $Th/Yb - Ta/Yb$.

Геодинамическая эволюция северо-восточной окраины Сибирского кратона в конце венда и начале кембрия запечатлена в мощностях и фациальных характеристиках коррелятивных отложений региональных пассивных морских бассейнов [Pelechaty et al., 1996]. Вендские карбонатные отложения представляют часть пассивной окраины, которая развивалась на востоке кратона в неопротерозое. На Оленекском поднятии вендская толща по данным хемо- и хроностратиграфического изучения соответствует периоду медленного накопления осадков примерно от 555 до 543 млн лет в ориентированном на северо-восток (в современных координатах) пассивном окраинном бассейне. В конце венда обращенные к северу и востоку внешние части окраины кратона испытали прогрессивное воздымание, приведшее к осушению и образованию палеокарста. С поднятием связано образование кремнекластических шельфовых осадков в южной окраине бассейна, а также эксплозивный и интрузивный базитовый магматизм на Оленекском поднятии и бимодальный риолит-базитовый магматизм на Хараулахском поднятии [Шпунт и др., 1982].

Наблюдаемые венд-кембрийские стратиграфические соотношения и проявления базитового и бимодального магматизма свидетельствуют о том, что литосфера северо-восточной окраины кратона вовлекалась в растяжение. Как предполагается в [Pelechaty et al., 1996],) растяжение на фоне поднятия началось не позднее 543 млн лет и продолжалось до 530 млн лет. Относимые к рифтогенным вулканогенно-осадочные ассоциации Оленекского поднятия маломощны и представляют южную, наиболее удаленную часть плеча рифта, который развивался (в современных координатах) по северному краю Сибирского кратона. Пострифтовая фаза связана с наступающей на юг кратона морской трансгрессией и образованием карбонатной платформы. Начало пассивного погружения связывается с отмиранием иницирующей рифтогенез термальной аномалией [Pelechaty et al., 1996; Худолей, Серкина, 2002].

Вещественная специфика нижнекембрийских базитов и их мантийных источников, наличие бимодального риолит-базальтового магматизма в совокупности с историей венд-кембрийского осадконакопления являются достаточным основанием, позволяющим рассматривать нижнекембрийский слабо проявленный рифтогенез и сопряженный с ним магматизм как следствие плюм-литосферного взаимодействия на северо-востоке Сибирского кратона. Небольшие объемы нижнекембрийского базитового вулканизма, возможно, могли быть связаны с небольшими вторичными плюмами («hot fingers»), генерируемыми остывающим суперплюмом, участвующим в распаде Родинии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-05-00444, №10-05-00953, №12-05-00012).

Литература

Леонов Б.Н., Гогина Н.И. Раннепалеозойский вулканизм на северо-востоке Сибирской платформы // Советская геология. 1968. № 4. С. 94-102.

Худолей А.К., Серкина Г.Г. Раннепалеозойский рифтогенез восточной окраины Сибирской платформы: сравнение геологических данных и кривых тектонического погружения дна бассейна. В кн.: Тектоника и геофизика литосферы. Материалы XXXV Тектонического совещания. Т. 2. – М.: ГЕОС, 2002. С. 288-291.

Шпунт Б.Р., Шаповалова И.Г., Шамшина Э.А. Поздний докембрий севера Сибирской платформы. – Новосибирск: Наука, 1982. – 226 с.

Bowring S.A., Grotzinger J.P., Isachsen C.E., Knoll A.H., Pelechaty Sh.M., Kolosov P. Calibrating rates of early cambrian evolution // Science. 1993. V. 261. P. 1293-1298.

Pelechaty Sh.M., Grotzinger J.P., Kashirtsev V.A., Zhernovsky V.P. Chemostratigraphic and sequence stratigraphic constraints on vendian-cambrian basin dynamics, Northeast Siberian craton // J. Geology. 1996. V. 104. P. 543-563.

ГЕОДИНАМИКА, ТЕКТОНИКА И ПЛЮМОВЫЙ МАГМАТИЗМ ЮГА ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА

Копылов М.И.

*ФГУП «Дальгеофизика», г. Хабаровск,
e-mail: Pustov-irina@yandex.ru*

Общие закономерности палеогеодинамики Дальнего Востока могут быть определены путем установления в составе строения структурно-вещественных комплексов магматических рядов, характерных для краевых современно активных и пассивных континентальных окраин и островных дуг. Привлечение данных глубинных геофизических исследований, сейсмологии позволяет дополнить и в ряде случаев с других позиций осветить эту проблему.

Рои и пояса очагов землетрясений располагаются по краевым частям террейнов, микроплит и литосферных плит. Особенно четко по очагам землетрясений прослеживаются границы стыковки Евразийской и Амурской плит, Филиппинской и Китайской, Филиппинской и Тихоокеанской, Беренговой и Северо-Американской. Границы Амурской и Северо-Китайской, Китайской и Индокитайской плит на карте очагов землетрясений прослеживаются только отдельными фрагментами, что указывает на разный геодинамический режим стыкующихся плит. В первом случае он носит весьма активный, а во втором случае пассивный характер.

Пояса очагов землетрясений картируются по комплексу геологических, геохимических и геофизических признаков. Им соответствуют региональные минимумы силы тяжести, понижение скорости, повышение величины электропроводности и теплового потока, обычно они сопровождаются проявлением щелочных и кислых хлоридных, сульфатных термальных вод.

При определении основных структур Дальнего Востока считается общепризнанным выделение Евразийской, Северо-Китайской литосферных плит, Аргунского, Буреинского, Ханкайского и Цзямусы массивов с континентальным режимом развития с палеозоя и эпиконтинентальных орогенных поясов Монголо-Охотского и Сихотэ-Алинского.

Изучаемая территория расположена между двумя литосферными плитами Евразийской и Северо-Китайской, в области сочленения двух суперскладчатых поясов – Центрально-Азиатского и Тихоокеанского. Эта структурная позиция определила тектоническую активность и особенность геодинамического режима изучаемой территории. Специфика региона определена существованием на месте Центрально-Азиатского складчатого пояса Палеоазиатского океана, и здесь сохранились фрагменты разновозрастных структурно-вещественных комплексов, характеризующих различные геодинамические обстановки этого палеоокеана. Уже на ранних этапах развития Палеоазиатского океана в конце рифея складывался микроплитный стиль его строения, возникший благодаря движениям по крупным разломам, возможно трансформной природы, разделявшим разнонаправленные зоны спрединга.

Основным фактором в преобразовании региона следует считать проявление здесь тихоокеанского, мезозойско-кайнозойского гранитоидного магматизма, сопряженного с преобразованием мантийного вещества при становлении Тихоокеанского подвижного пояса (ТПП). Как единая глобальная структура ТПП является древним заложением со сложным развитием во времени (с глубокого докембрия) и в пространстве. Предполагается, что основные структурные элементы ТПП сложились к палеозою, а рубеж мезозоя и кайнозоя знаменовался пароксизмами тектономагматической активизации, в том числе на окраинах материковых платформ (Сибирской, Южно-Китайской и др.). Природа возникновения и эволюция развития ТПП трактуется по-разному, но большинство исследователей связывает её с гравитационной неустойчивостью мантийных слоев Земли. Высокая подвижность, сложная система напряжений и деформаций на уровне литосферы в существенной степени,

по мнению ряда исследователей [Копылов, 2001; 2008; Романовский, 1999; Хаин, Ломидзе, 1995; Ye Shuhua, 2002], обусловлена «текучестью» вещества верхней мантии. Как известно, подъем гранитоидных масс может осуществляться под действием сил тангенциального сжатия и за счет дефекта плотности (по отношению к вмещающим образованиям) по закону Архимеда. При тангенсальном выдавливании гранитоидной массы на боковых контактах интрузий возникает избыточное литостатическое давление, направленное в сторону массива и нарастающее от его кровли к подошве.

Анализ гравитационного и магнитного полей региона, морфоструктур и геологических карт позволяет предположить, что морфология их отображает структуры верхней части кристаллического фундамента, переработанного процессами мезозойской тектономагматической активизации. В поле вертикальных напряжений регион практически весь совпадает с отрицательными изолиниями Δg , что свидетельствует о вздымании рельефа. Скорость вертикального поднятия с олигоцена по настоящее время оценивается в 1.5 мм/год [Романовский, 1999]. Наиболее интенсивное разуплотнение и вздымание отмечается в пределах Тырканского, Тындинского и Олекминского блоков. На активность этих блоков указывают и очаги землетрясений, вытянутые цепочками в субширотном направлении и имеющие наибольшую интенсивность в проявлении очагов в западной части мегаблока. Мощность земной коры здесь достигает максимальных по всему дальневосточному региону величин 42-44 км.

На геодинамику перемещения блоков в пределах Приамурья существенную роль оказывает движение плитной тектоники в Дальневосточном регионе. По данным спутниковых измерений [Хаин, Ломидзе, 1995; Романовский, 1999; Гатинский, Рундквист, 2003], установлено, что Евразийская плита движется к востоку со скоростью 20-40 мм/год. Отклонение векторов на западе к северо-востоку и на востоке к юго-востоку предполагает поворот ее по часовой стрелке, по-видимому, унаследованный от предшествующих перемещений, начиная с конца палеозоя. Иркутскими исследователями Саньков, Лухнев, Мирошниченко (2002) на полигоне Улан-Батора получены сведения по абсолютному перемещению Амурской плиты, которая движется по азимуту около 120° ю.в. со скоростью 6.3 мм/год, а по данным Китайских геологов в районе Хайлара она перемещается почти на юг со скоростью 2 мм/год. Охотоморская плита перемещается по направлению 150° ю.в. со скоростью до 35 мм/год. Взаимодействие ее с Евразийской, Тихоокеанской и Амурской плитами вероятно и определяют общую структуру геодинамического напряжения в этом регионе. Так в протерозое и палеозое Охотоморская плита была сближена с Евразийской плитой, взаимодействие их выражается в образовании надвиговых структур субмеридионального направления в пределах Алданского щита.

В последнее время появились новые геологические и геофизические материалы, которые свидетельствуют о заметной роли рифтогенных и чешуйчато-надвиговых структур в формировании тектонического облика Приамурья. Так при анализе аэромагнитных карт масштаба 1:200000, составленных (Северный и Центральный Сихотэ-Алинь, южная часть Охотско-Чукотского пояса) на основе съемок масштабов 1:25000 и 1:50000, установлено, что многие особенности аномального магнитного поля не находят объяснения на современных геологических структурных картах [Копылов, 2001; 2008]. Так, в пределах вулканических поясов Сихотэ-Алиня (Восточного и Западного), Охотско-Чукотского выделяется серия субмеридиональных и субширотных аномальных зон протяженностью 50-150 км, реже до 200 км. Наиболее интенсивными аномалиями ΔT (до 1000 нТл и более) трассируются субмеридиональные аномальные зоны шириной 10-30 км. Геологическая природа субширотных и субмеридиональных аномальных зон может быть объяснена развитием здесь рифтогенных структур и сопутствующих им трансформных разломов. О возможном развитии рифтогенных структур и поясов на восточной окраине материков указывают ряд исследователей [Хаин, Ломидзе, 1995; Романовский, 1999; Копылов, 2001; 2008].

Постоянная пространственная связь спилитов с кремнистыми породами и тонкозернистыми осадками позволяет предполагать глубоководные условия их образования в процессе заложения рифта. Морфология рифтовых структур зависела, во-первых, от величины растягивающих усилий и масштаба их проявлений, во-вторых, от прочности и пластичности консолидированных пород, слагающих фундамент, и их гетерогенности. К палеорифтовым структурам первого порядка следует отнести: Западно-Сихотэ-Алинскую, Восточно-Сихотэ-Алинскую, Охотско-Чукотскую, Алчанскую, Куканскую зоны разломов и сопряженные с ними на территории Китая рифтовые зоны Танлу, Мишань. Развитие палеорифтовых структур происходило, по-видимому, с юга на север циклично. Свидетельством этому является торшение жесткой, приповерхностной части земной коры, в результате которого в конце каждого тектонического цикла образовывались тектонические структуры типа «конского хвоста».

При нарастании сил сжатия образовывались надвиговые, взбросовые, чешуйчато-надвиговые структуры, фрагменты которых нередко картируются при геологической съемке. В геофизических полях они фиксируются интенсивными дугообразными аномалиями ΔT с радиусами кривизны от 10 до 100 км. Сихотэ-Алинский плутонический пояс к началу позднего мела представлял собой область синорогенного гранитоидного магматизма (хунгарийская и татибинская серии), активное проявление которого отмечалось в готеривскую и позднеальбскую фазы складчатости.

В последнее время все больше внимания уделяется роли мантийных плюмов в формировании глубинных структур земной коры, верхней мантии и сопряженному с ними магматизму. В пределах исследуемого региона для выделения предполагаемых плюмов были привлечены геологические, геофизические, геохимические, структурные признаки. Наиболее информативными из геологических признаков были приняты выходы на дневную поверхность глубинного магматизма, основных и ультраосновных пород (щелочные базальты, перидотиты, лампроиты и др), представляющие собой слабодифференцированные мантийные расплавы. Из петрохимических признаков были использованы высокие содержания в магматических породах MgO , FeO , Fe_2O_3 , характерные для ультраосновных пород – дунитов, пироксенитов, коматиитов, пикритов, оливиновых базальтов и др., образующихся на больших глубинах. Из геофизических признаков в качестве основного были использованы аномальные значения гравитационного (отрицательного) поля, вспомогательными ΔT ($>+500$ нТл), понижение скорости V_p (>0.1 км/с) и электрических сопротивлений (до 100 Ом и менее) по геотраверсам ГСЗ, МОВЗ, МТЗ и повышение теплового потока (более 50 мВт.м²). В качестве структурных признаков приняты: наличие сводовых поднятий, глубинных разломов, рифтовых структур, резко градиентных зон на границе Мохо и подошвы литосферы, астеносферные выступы. Кроме того были привлечены в качестве индикаторов участки повышенного теплового потока на глубине, выходы термальных источников вод.

На развитие складчатых структур Приамурья, входящего в сегмент Тихоокеанского подвижного пояса, по данным И.Н. Томсона, В.Г. Сахно и др., влияли не процессы сжатия, складкообразования и коллизии, а явления мантийного диапиризма и плюмов. Определяющее значение имели процессы разуплотнения и роста объемов пород в земной коре при взаимодействии огромных масс слаболитифицированных обводненных осадков с высокотемпературными расплавами глубин. Эти процессы сопровождалась образованием огромных масс летучих, флюидов и гидротерм, широким развитием процессов метаморфизма и палингенного гранитообразования с частичным остыванием и консервацией глубинных очагов.

Наибольший интерес вызывают выделяемые плюмы пространственно приуроченные к Пограничной гравитационной ступени: 1 – Баджальский, 2 – Кербинско-Ямалинский, 3 – Нимеленский, далее на север с некоторым смещением на запад выделяются 4 – Майский (Кунь-Манье), 5 – Кеткапский. Образование сближенных плюмов, расположенных в пределах единой субмеридиональной структуры, вероятно, связано с давлением

Охотоморской и Тихоокеанской плит на Амурскую плиту. В связи с разностью физико-механических свойств верхнего гранитно-метаморфического, базальтового слоев и астеносферы при сжатии возможно образование астеносферного и верхнемантийного вала.

Сверхлитостатическое начальное давление на расплав образует направленное движение флюидов в литосфере. При декомпрессии летучие и другие компоненты переходят из расплава во флюид. Эти структуры выступают как развивающиеся рудоносные системы с последовательным продвижением фронта прогрессивного метаморфизма умеренного давления, что может сопровождаться и вулканизмом, затем следуют интрузии относительно натровой гранитоидной магмы, за нею более кислой – калиевой. На передовом фронте метаморфизма амфиболитовой фации образуются мигматиты, метатектическая фаза которых коррелируется с выходами калиевых гранитов. Со временем фронтальная часть метаморфизма перемещается вверх по коре, ослабевает вблизи дневной поверхности, и давление падает до литостатического. Примерами образования плюмовых структур могут служить Кербинский, Софийский золоторудные узлы в северной части Буреинского массива, а также купольные структуры Гонжинского и Мамынского выступов.

Литература

Гатинский Ю.Г., Рундквист Д.В. Современная геодинамика Евразии по результатам спутниковых измерений / Тектоника и геодинамика континентальной литосферы. – М.: Геос, 2003. Т.1. С. 127-128.

Карсаков Л.П., Малышев Ю.Ф., Романовский Н.П. Проблемы глубинного строения юго-востока Алданского щита / Районирование геофизических полей и глубинное строение Дальнего Востока. ДВНЦ АН СССР. 1977. С. 80-92.

Копылов М.И. О некоторых вопросах природы сейсмоактивных зон Приамурья / Проблемы геодинамики и прогноза землетрясений. – Хабаровск, 2001. С.54-67.

Копылов М.И. Плюмтектоника и рудогенез юга Дальнего Востока // Руды и металлы. 2008. №4. С. 30-37.

Романовский Н.П. Тихоокеанский сегмент Земли: глубинное строение, гранитоидные рудно-магматические системы. – Хабаровск: ДВО РАН. 1999. 166 с.

Хаин А.И., Ломидзе М.Г. Геотектоника с основами геодинамики. – М.: МГУ, 1995. 479 с.

Ye Shuhua. On the nationwide GPS network in China. Reptin the Intem Seminar / On the use of space tectoniques for Asia-Pacific regional crustal movements studies. Irkutsk. 2002. P. 115.

МАНТИЙНЫЕ МАГМО-ФЛЮИДОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗОЛОТОГЕНЕРИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ: КРИТЕРИИ ВЫДЕЛЕНИЯ

Коробейников А.Ф.

Томский политехнический университет, e-mail: raya@tpu.ru

Глубинные магматические процессы в пределах верхней мантии развивались с образованием крупных магмо-термофлюидодинамических систем. Длительно существовавшие глубинные термофлюидопотоки, обусловленные внутримантийной плюмтектоникой, обеспечивали перераспределение, обмен, вынос компонентов боковых пород, а также магмообразование через магматическое флюидозамещение по пути продвижения высоконагретых флюидов. В земной коре формирование крупнообъемных месторождений благородных металлов происходило в особых структурах путем синхронного рудообразования с метасоматозом при распаде глубинных термофлюидных систем, благодаря смешению глубинных высокотемпературных флюидов с трещинно-поровыми водами верхних частей земной коры. Энергетической основой глубинной тектоники рифтогенеза, плюмдиапиризма, метасоматизма могли служить плюмы как продукты периодической пульсации Земли, а также сопровождающие высоконапряженные электромагнитные поля, развитые в мантии и земной коре.

На основе анализа региональных и локальных геологических, дистанционных, глубинно-геофизических, минералого-геохимических и изотопных данных обсуждаются критерии выявления мантийных магмо-термофлюидодинамических рудообразующих систем в земной коре.

Оценочными показателями крупных рудообразующих систем в земной коре являются следующие.

1. Обнаружение следов рифтогенеза и плюмтектоники в золоторудных регионах, рудных полях и месторождениях. В таких блоках земной коры проявляются инъекционные, дислокационно-вещественные образования, включающие глубинные магматиты пикрит-базальтового, андезитового и долерит-лампрофир-плаггиогранитного составов эффузивного и особенно интрузивного облика. По глубинным геофизическим профилям (ГСЗ), в том числе по сейсмотомографическим данным, а также по установленным блокам разуплотненных пород, по гравитационным ступеням глубинных сейсмических зон, отражающих выступы или гребни фундамента с метасоматитами, метаморфитами, ультрамафит-мафитами, диорит-плаггиогранитами, гранитами. Такие инъективные дислокации выявляются на аэрофотокосмоснимках, в аэрокосмомагнитных, аэрокосмогравитационных, в минералого-геохимических полях кольцевыми, овальными, дуговыми структурами, осложненными разрывами и зонами проницаемости на глубинах 220-15 и 10-1 км. Они относятся к малым структурам и связаны с развитием палеодиapiroв, сопровождающих глубинных магматитов, метасоматитов, возникших при распаде термофлюидных мантийных систем в верхних частях литосферы и земной коры (на уровнях 60-15 и 5-1 км) благодаря взаимодействию глубинных высокотемпературных флюидов с холодными трещинно-поровыми водами окружающих пород. Глубинным сейсмическим зондированием в таких блоках земной коры и верхней мантии фиксируется активизация верхней мантии и ее подъем в виде гребней и выступов в земную кору.

Такие рудные районы, узлы, поля, месторождения находятся в сводовоглыбовых, офиолитовых, террейновых структурах и формировались в зонах орогенеза, незавершенного и завершенного рифтогенеза, тектономагматической активизации в областях активного проявления мантийно-корового палеодиapiroизма и метасоматизма. Магмо-флюидно-рудно-метасоматические рудообразующие системы связаны общностью эндогенных (внутренних) геодинамических режимов, обусловивших сообщества магматических, осадочных, метаморфических, метасоматических и рудных формаций, геохимических полей и ореолов разного масштаба и происхождения. Рудоносные геологические формации тяготеют к

внутригеосинклинальным поднятиям, горсто-грабеновым структурам, зонам глубинных разломов, к рифтогенным впадинам, островодужным и окраинно-континентальным вулканоплутоническим образованиям на участках активного разуплотнения глубинных пород под воздействием тектонических деформаций и гидротермального метасоматоза [Коробейников, 2005].

Формирование крупных рудных объектов обеспечивалось процессами седиментации, дислокаций, метаморфизма, магматизма, метасоматизма на фоне длительно развивавшихся мантийно-коровых палеодиапиров под воздействием высоконагретых флюидных потоков в зонах глубинных расколов земной коры и мантии. Индикаторами той или иной геологической обстановки служат характер проявления разломной тектоники, заложение и формирование рифтогенных впадин, продуктов мантийно-корового магматизма и метасоматизма. Наиболее крупные рудные поля тяготеют к поперечным или диагональным по отношению к глубинным разломам, осям прогибов и выступам поверхности Моха, устанавливаемым гравитационными ступенями по границам горстов, поднятий. Эти аномалии отмечают глубинные рудоконтролирующие структуры в низах земной коры и, прежде всего, границы блоков подстилающих разуплотненных пород земной коры, то есть палеодиапиры. На таких площадях обнаруживается сложное внутреннее строение региональных гравимагнитных и геохимических полей. Рудные поля и месторождения чаще размещаются по границам таких полей и окружены отрицательными или пониженными значениями их напряженности.

Подобные усложненные разуплотненные верхнемантийные-нижнекоровые структуры зафиксированы ГСЗ-МОВ и в других рудоносных регионах страны и зарубежья, несущие крупные и сверхкрупные золоторудные объекты. Они также характеризуются гребневидными или клавишными выступами разуплотненной земной коры и мантии. Например, в уникальных золотоносных районах и полях крупнейших месторождений Сухого Лога в Прибайкалье; Мурунтау, Кокпатас, Даугызтау, Амантайтау в Узбекистане; провинций Абитиви в Канаде; Майского на северо-востоке Азии и др.

Процессы глубинной гранитизации (магматического замещения по Д.С. Коржинскому) нижнекоровых блоков пород в областях их активного разуплотнения под действием глубинных термофлюидопотоков могут служить дополнительными доказательствами заложения «глубинных магмо-флюидно-рудообразующих систем» как продуктов деятельности плюмтектоники.

2. Развитие на глубинах батолитов, а выше – штоков, даек долеритов, диабазов, диорит-лампрофиров, порфиров и полей площадных метасоматитов с металлогенической и геохимической специализацией на Au, Ag, Pt, Pd, а также признаков проявления палеодиапиров и глубинных термофлюидопотоков.

Мантийные процессы преобразования глубинного вещества (амфиболизация, флогопитизация перидотитов и формирование существенно разуплотненных слоев в мантии) сопровождалось перераспределением и выносом благородных металлов до 50 % от общего их количества в исходных породах мантии. Это обеспечивало возникновение магмо-флюидно-рудообразующих систем в мантии. Нашими ранними геохимическими исследованиями было показано, что в ксенолитах мантийных ультрамафитов среди кимберлитов Сибирской платформы обнаружены неизменные и преобразованные метасоматозом их разности. В первых содержания золота находятся в пределах 8-43 мг/т, а во вторых – всего 2.6-4 мг/т. Кроме того, в перекристаллизованных гранатах из ксенолитов в кимберлитах вдвое сократилось количество золота по сравнению с содержаниями Au в гранатах неизменных гранатовых перидотитов. Все это свидетельствует о перераспределении и выносе металла при мантийном метасоматизме и о возможном формировании глубинных металлоносных флюидов.

Дополнительным доказательством участия мантийного вещества при формировании крупных золоторудных объектов могут служить выявляемые повышенные концентрации платиновых металлов до 1-9 г/т Pt, Pd, Ir, Os, Rh в золоторудных телах, околорудных

метасоматитах ряда известных месторождений России и зарубежья. Распределение золота и платиновых металлов в интрузивных породах, разных метасоматитах и рудах многих регионов показано в ряде публикаций автора и других исследователей.

3. Выявление признаков фракционирования золота между твердой и жидкой фазами кристаллизующихся расплавов K_{Au}^{Au} (K_{Au}^{Au} 1:3-21 и 1:53-114) между твердой и флюидной фазами области субсолидуса (K_{Au}^{Au} 1:5.5 и 1:290) [Коробейников, 1981, 1987; Коробейников, Черняева, 1987;]. При этом K_{Au}^{Au} между жидкой (магмой), твердой (кристаллит) и флюидной фазами кристаллизующихся расплавов основного и кремнекислого состава составили 1.3:1:3 в начальную стадию кристаллизации и 2.5:1:21 в конечную стадию для толеитовых магм, а для рудогенерирующих гранитоидных магм – 2:1:5 в начальную стадию кристаллизации и 2.5:1:114 в остаточных расплавах и флюидах. Возможно этим и объясняется нередкая пространственная совмещаемость золотого оруденения с поздними дифференциатами гранитоидных интрузий благодаря существенному накоплению металлов в остаточных расплавах и флюидах.

Кроме того, установленные нами повышенные концентрации золота в аксессуарных минералах гранитоидов и особенно в автометасоматически преобразованных их разностях (сфене, цирконе, апатите, магнетите, пирите, халькопирите) свидетельствуют о существенном накоплении Au во флюидной фазе гранитоидных интрузий: K_{Au}^{Au} 20-190 [Коробейников, 1987].

4. Распространенность среди аксессуарных минералов магматитов и автометасоматитов самородных элементов (C, Bi, Zn, As, Au, Pt, Pd, Hg), карбидов (SiC, FeC₃), дефицитно-сернистых соединений (троилит, пирротин), производных глубинных нагретых флюидов восстановительной обстановки. Такие минералы обнаруживаются во всех детально изученных интрузивно-метасоматических колоннах для многих золоторудных полей разных складчатых регионов. В отдельных магмо-рудно-метасоматических зонах-колоннах сверху вниз нередко выявляется последовательная смена аксессуарных минералов в магматитах и особенно в метасоматитах окислительной обстановки (гематит, магнетит, пирит, халькопирит, сульфосоли Cu) на восстановительную (пирротин, троилит, ортит, золото, серебро, цинк, олово).

5. Развитие ореолов повышенной золотоносности в контактовых мраморах и роговиках потенциально продуктивных гранитоидных интрузий: K_{Au}^{Au} 1.2-1.4. К таким ореолам относятся пироксен-амфиболовые, плагиоклаз-пироксеновые роговики и мраморы Солгонской нижнепалеозойской гранитоидной интрузии, Ольховской и Копто-Байсютской нижнепалеозойской (Є₃-0) гранитоидной интрузии Алтае-Саяна. Здесь приконтактовые гранитоиды содержат 3-6 мг/т Au, а приконтактовые роговики 5.7 мг/т, мраморы 3.6-3.8 мг/т (вместо 3.6 мг/т Au во вмещающих порфиридах и 0.8-2.2 мг/т в окружающих известняках). Все это свидетельствует о незначительном выносе золота флюидами из кристаллизующихся магм в стороны окружающих пород еще в период закристаллизации гранитоидного интрузива [Коробейников, 1987].

6. Наличие полей дайковых пучков, штоков магматитов пестрого состава (от основных габбро-долеритов, габбро-диабазов, габбро-порфиридов сложного симметрично-зонального сложения тел при фазовом поступлении расплава до диорит-лампрофиров и гранодиорит-сиенит-порфиридов), а также щелочных и кислотных автометасоматитов и кварц-альбитовых с шеелитом, молибденитом жил, штокверков. Щелочные метасоматиты обычно представлены альбититами, калишпатитами или альбит-биотитовыми (\pm мусковитовыми) ассоциациями. Локальные околорудные метасоматиты стадии кислотного выщелачивания слагаются грейзенами, березитами-лиственитами, гумбеитами или пропилитами, эйситами, аргиллизитами, кварцитами.

7. Наличие признаков латеральной и вертикальной рудно-метасоматической зональности: внизу зон-колонн располагаются площадные альбит-калишпатовые или пропилитовые метасоматиты с вкрапленными бедными, но большеобъемными скоплениями руд Au-W-Mo-(\pm Os, Ir) состава; в средней части – грейзены, березиты-листвениты,

гидроберезиты, гумбеиты с жильно-штокверковыми богатыми рудами Cu–Au–Bi–Te–Pt–Pd состава; сверху – карбонатные листовениты или эйситы, аргиллизиты, кварциты с жильными богатыми рудами Au–Ag–Te–Pd состава. Вертикальная протяженность таких зон-колонн достигает 1.2-3.8 км (Саралинское золоторудное поле, Ольховско-Чибижское золоторудное поле, Нежданское, Олимпиадинское, Воронцовское, Мурунтауское золоторудные месторождения).

8. Смена по вертикали состава и свойств расплавно-рассольных, газово-жидких, жидких включений в минералах магматитов, метасоматитов и руд в единой гранитоидно-рудно-метасоматической колонне с признаками восстановительной обстановки минералообразования внизу (H_2 , CO, CH_4 , NH_4) на окислительные сверху (CO_2 , O_2 , H_2O) палеогидротермальной системы.

9. Выявление смешанного типа изотопных отношений Pb–Pb, Rb–Sr, Sm–Nd, O–O, S–S в минералах руд, околорудных метасоматитов, свидетельствующий о мантийном и коровом поступлении рудного вещества в зоны его структурной локализации [Коробейников, Гусев, 2009].

Итак, именно импульсная дегазация ядра и мантии Земли в условиях сверхвысоких давлений и температур обеспечивала появление плюмов как солитонных образований или самоорганизующихся систем по И.Р. Пригожину. Фиксируемые глубинным геофизическим зондированием блоки разуплотненных пород (отрицательных и пониженных магнитных и гравиметрических аномальных зон) подтверждают бывшие структурные ловушки для металлоносных глубинных флюидов. Это и обеспечило формирование периодически пульсирующих мантийных магмо-флюидодинамических минералообразующих систем. Крупность возникавших в земной коре рудных объектов обеспечивалась размерами исходных структур-ловушек, а также солитонным импульсным периодически возникавшим и затухавшим режимом глубинной дегазации.

Крупные и уникальные по запасам комплексные месторождения золота, платиновых и редких металлов формировались под воздействием двух минералообразующих систем: мантийной магмо-флюидодинамической и коровой гранитоидно-гидротермально-метасоматической в условиях активного проявления процессов плюмтектоники и палеодиапиризма.

Литература

Коробейников А.Ф. Фракционирование золота в магматическом расплаве при его кристаллизации // Доклады АН СССР. 1981. Т. 259. №5. С. 1200-1204.

Коробейников А.Ф. Условия концентрации золота в палеозойских орогенах. – Новосибирск: ИГиГ АН СССР, 1987. – 177 с.

Коробейников А.Ф., Гусев А.И. Факторы мантийно-корового взаимодействия в магматогенных флюидах рудогенерирующих систем // Известия ТПУ. 2009. Т. 315. № 1. Науки о Земле. С. 11-18.

Коробейников А.Ф., Черняева Е.И. Поведение золота при формировании зональных дайковых тел габбро-диабазов // Доклады АН СССР. 1987. Т. 292. № 3. С. 680-684.

Коробейников А.Ф. Условия образования крупных и гигантских золоторудных месторождений // Известия ТПУ. 2005. Т. 308. № 2. С. 14-22.

ВНУТРИПЛИТОВЫЙ МАГМАТИЗМ И СВЯЗАННАЯ С НИМ МЕТАЛЛОГЕНИЯ

Кузьмин¹ М.И., Ярмолюк² В.В.

¹*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: mikuzmin@igc.irk.ru;*

²*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, e-mail: yarm@igem.ru.*

1. В XX и XXI веке было познано более точно внутреннее строение Земли, хотя эти знания получить часто труднее, чем данные о далеких планетах Солнечной системы. Например, планета Плутон, расположенная в 6 млрд. км. от Солнца была открыта в 30-тые годы прошлого столетия, и только в 1936 году было установлено с помощью сейсмоки внутреннее ядро Земли. Основной минерал нижней мантии – перовскит ($MgSiO_3$) синтетически был получен в 1974 году при давлении 30 гектопаскалей (ГПа). До начала XXI века подавляющее число специалистов считали, что этот минерал располагается до основания мантии, не подвергаясь другим фазовым превращениям. В 60-х годах были открыты новые сейсмические неоднородности на глубине 2.670 км и расположенный здесь 300 км слой D". В 1983 году установлено, что слой D" прерывист, что связывалось с различным содержанием элементов, а не с границей фазовых переходов. Это предположение было сделано благодаря «идеальной» кристаллической структуре перовскита, имеющего плотнейшую упаковку.

Развитие сейсмотомографии в начале 80-х годов позволило установить существование в мантии низкоскоростных (горячих) и высокоскоростных (холодных) областей, прослеживающихся от подошвы литосферы до самого ядра [Dziwonski, 1984; Fukao et al., 1994, Maruyama, 1994]. Обнаружены две большие низкоскоростные провинции: одна расположена над Африкой и окружающими ее территориями, другая над Тихим океаном. Они совпадают с выделенными нами ранее горячими полями мантии [Зоненшайн, Кузьмин, 1983]. Эти большие низкоскоростные мантийные области называются Африканской и Тихоокеанской LLSVP (Large Low Spear Velocity Province) провинциями, или суперплюмами, с ними связаны проявления вулканизма горячих точек на поверхности Земли [Courtillot, Renne, 2003].

С помощью сейсмической томографии установлено, что субдуцированные плиты после первой стагнации в переходной зоне на границе верхней-нижней мантии (400-600 км) частично могут опускаться до границы ядро-мантия, т.е. до слоя D" [Zhao, 2001, 2007, Fukao et al., 2009]. Это позволило полагать, что мантийные плюмы могут зарождаться на границе верхней и нижней мантии, а также на границе ядро-мантия в слое D", т.е. имеется два уровня зарождения плюмов.

Наконец, в 2002 году в эксперименте был определен переход перовскита в новую, более плотную, модификацию, которую в 2003 году назвали постперовскитом, она имеет плотность на 1-1.5% выше, чем у перовскита [Хиросе, 2010]. Постперовскит увеличивает поток тепла через мантию на 20% и способствует зарождению и развитию плюмов в слое D". Важно, что еще в 50-х годах прошлого столетия было установлено, что внешнее, жидкое ядро на 10% менее плотное, чем чистый сплав железа с никелем. Это позволяет полагать, что в нем присутствуют более легкие элементы, например, сера, кремний, кислород, углерод, водород. Поступление их в слой D" увеличивает возможность возникновения здесь плюмов.

2. Наиболее убедительным аргументом связи тектоники плит и тектоники плюмов является взаимосвязь процессов образования суперконтинентов и суперплюмов в единых суперконтинентальных циклах [Li, Zhong, 2009]. В данном случае увязаны как поверхностные, так и глубинные процессы Земли, т.е. эту концепцию можно называть глубинной геодинамикой. В настоящее время с различной степенью вероятности установлены четыре суперконтинента: Кенорленд, Колумбия, Родиния, Пангея. В отличие от

цикла Вильсона (300 млн лет) суперконтинентальный цикл охватывает 600-700 млн лет. Следы формирования и распада суперконтинентов можно находить в областях выхода древних докембрийских пород. Однако, геологическое выражение формирования древних суперконтинентов и их распад находить сложно, так как последующие процессы «стирают» эти следы. Для их расшифровки необходимы детальные геохронологические исследования. Нами сделаны попытки расшифровки древней истории развития юго-западной окраины Сибири в нашем совместном докладе с Г.Я. Абрамовичем.

3. В настоящее время наиболее полно изучено формирование и раскол двух последних суперконтинентов: Родинии и Пангеи [Torsvik, Cocks, 2004; Li, Zhong, 2009].

После распада Родинии составляющие его континенты, в том числе и Сибирь, переместились в позднерифейский океан. Многочисленные проявления продуктов магматизма океанических горячих точек в складчатом обрамлении Сибирского кратона и внутриплитных магматических образований в его пределах [Ярмолюк и др., 2000] указывают на высокую внутриплитную активность в том секторе Земли, через который в фанерозое перемещался Сибирский континент. Очевидно, его миграция происходила над областью концентрации мантийных плюмов. В соответствии с палеомагнитными данными выполнены палеореконструкции Сибирского континента в фанерозое [Kuzmin et al., 2010]. В их основу было положено представление о формировании Сибирской трапповой провинции 250 млн лет тому назад над Исландским плюмом [Lawver, Muller, 1994; Харин, 2000], фиксирующим северный край Африканской LLSVP. Это позволило наметить долготные координаты (330°-70° в.д. – границы Африканской LLSVP), ограничивающие область возможных широтных миграций Сибири. В соответствии с ними показано, что Сибирь, начиная с 570 млн лет вплоть до юры, дрейфовала над Африканским суперплюмом, а, позднее переместилась к востоку и попала под влияние Тихоокеанского суперплюма.

4. Наиболее ярко выраженную связь с плюмовым магматизмом демонстрируют Ni-PGE месторождения, ассоциирующие с мафит-ультрамафитовыми интрузиями, в том числе в составе трапповых областей. Такими, например, являются рудоносные габбро-долеритовые интрузии Сибирской платформы [Спиридонов, 2010], которые, несмотря на то, что составляют лишь малую долю (<0.01 %) объема траппов, содержат около ¼ мировых запасов Ni и Pd. Предполагается, что древняя архейская литосфера, которая может взаимодействовать с плюмовыми расплавами, является наиболее благоприятным фактором формирования Ni-PGE минерализации [Zhang et al., 2008]. Именно такие условия могут реализоваться в Сибирской рудоносной провинции.

В Восточном Саяне рудоносный (Cu-Ni-PGE) комплекс базит-ультрабазитовых интрузий выделяется в пределах архейского Алхадырского террейна, вытянутого вдоль края Сибирской платформы. Возраст массивов составляет 630-650 млн лет и соответствует возрасту ультраосновных щелочных комплексов с редкометалльными карбонатитами, которые также прослеживаются вдоль края Сибирской платформы. Проявления внутриплитного магматизма этого возраста связываются с суперплюмом, расколовшим Родинию [Ярмолюк и др., 2005].

Еще один комплекс небольших мафит-ультрамафитовых интрузий с сульфидной медно-никелевой с платиной минерализацией выделяется на юго-востоке Алданского щита [Гурьянов и др. 2009; Симонов и др. 2009]. Возраст этих интрузий составляет ~ 1700 млн лет, а краевая позиция в пределах щита предполагает их связь с расколами, возникшими под влиянием суперплюма при распаде суперконтинента Колумбия или Кенорленд.

Можно полагать, что во всех перечисленных случаях местом зарождения суперплюмов служил слой D'', расположенный на границе ядро-мантия, а в составе источников плюмового магматизма должна была присутствовать мантия EM-I, которая считается типичной для плюмов, несущих Ni-PGE минерализацию [Zhang et al., 2008] и карбонатиты. Наиболее четко связь Cu-Ni (Pt) месторождений карбонатитов с редкометалльными месторождениями видна на реконструкциях раскола Родинии, в которых по бортам расколовшего суперконтинент рифта расположены выше отмеченные месторождения [Кузьмин и др., 2011].

5. Плюмы часто являются причиной появления крупных изверженных провинций (LIP), а также специфичных рудоносных магматических пород с благороднометалльной (ультрамафит-мафитовые комплексы) и редкометалльной (ультращелочные комплексы, щелочные и литий-фтористые граниты и др.) минерализацией. Под воздействием плюмов образуются также крупные изверженные провинции гранитоидного состава, с которыми связаны многочисленные месторождения. На Азиатском континенте – это раннепалеозойские батолиты «пестрого состава» Алтае-Саянской области и Западной Монголии, позднепалеозойские гранитоиды калбинского комплекса, Ангаро-Витимский, Хангайский и Хентейский батолиты, сформированные при участии вещества мантийных плюмов [Kuzmin et al., 2010]. С такими внутриплитными гранитоидными проявлениями магматизма, помимо редкометалльных, часто сопряжены полиметаллические и золоторудные месторождения. Отмеченные магматические, в первую очередь вулканические, образования на спейдер-диаграммах Ta-Nb минимум, свидетельствующий о том, что мантийные магмы, ответственные за эти породы образовались в условиях присутствия воды. Предполагается также, что перечисленные выше месторождения связаны с плюмами, зарождающимися на границе верхняя-нижняя мантия. Подробно сведения о рудной минерализации позднепалеозойского и мезозойского возраста будут рассмотрены в докладе В.В. Ярмолюка.

Литература

Гурьянов В.А., Приходько В.С., Пересторонин А.Н., Петухова Л.А., Потоцкий Ю.П., Соболев Л.П. Новый тип медно-никелевых месторождений юго-востока Алдано-Станового щита // Доклады Академии наук. 2009. Т. 425. № 4. С. 505-508.

Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И. Внутриплитовый вулканизм и его значение для понимания процессов в мантии Земли // Геотектоника. 1983. № 1. С. 28-45.

Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В., Кравчинский В.А. Фанерозойский внутриплитный магматизм Северной Азии: абсолютные палеогеографические реконструкции африканской низкоскоростной мантийной провинцией. // Геотектоника. 2011. Т. 45. № 6. С. 3-23.

Симонов В., Приходько В.С., Ковязин С.В., Тарновский А.В. Условия формирования кондерского платиноносного ультраосновного массива (Алданский щит) // Доклады Академии наук. 2009. Т.434. № 1. С. 108-111.

Спирidonov Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. Т.51. № 9. С. 1356-1378.

Харин Г.С. Импульсы магматизма Исландского плюма // Петрология. 2000. Т.8. № 2. С. 115-130.

Хиросе К. Новое о составе земли // В мире науки. 2010. № 8/9. С. 72-81.

Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Кузьмин М.И. Северо-Азиатский суперплюм в фанерозое: магматизм и глубинная геодинамика // Геотектоника. 2000. № 5. С. 343-366.

Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Сальникова Е.Б., Никифоров А.В., Котов А.Б., Владыкин Н.В. Позднерифейский рифтогенез и распад Лавразии: данные геохронологических исследований щелочно-ультраосновных комплексов южного обрамления Сибирской платформы // Доклады Академии наук. 2005. Т.404. №3. С. 400-406.

Courtillot V.E., Renne P.R. On the ages of flood basalt events. *Comptes Rendus. // Geosciences*. 2003. V. 335 (1). P. 113-140.

Dziewonski A.M. Mapping the lower mantle, determination of lateral heterogeneity up to degree and order 6 // *Journal of Geophysical Research*. 1984. V. 89. P. 5929-5952.

Fukao Y., Maruyama, S., Obayashi, M., Inoue, H. Geological implication of the whole mantle P-wave tomography // *The Journal of the Geological Society of Japan*. 1994. V. 100. P. 4-23.

Fukao Y., Obayashi M., Nakakuki T., the Deep Slab Project Group. Stagnant Slab: A Review // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2009. V. 37. P.19-46.

Kuzmin M. I., Yarmolyuk V. V., Kravchinsky V. A. Phanerozoic hot spot traces and paleogeographic reconstructions of the Siberian continent based on interaction with the African large low shear velocity province // *Earth-Science Reviews*. 2010. V. 102. № 1-2. P. 29-59.

Lawver L.A., Muller R.D. Iceland hotspot track // *Geology*. 1994. V. 22 (4). P. 311-314.

Li Z.X., Zhong S. Supercontinent–superplume coupling, true polar wander and plume mobility: plate dominance in whole-mantle tectonics // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2009. V. 176. P.143-156.

Maruyama S. Plume tectonics // *Journal of Geological Society of Japan*. 1994. V.100 (1). P. 24-49.

Torsvik T.H., Cocks L.R.M. Earth geography from 400 to 250 Ma: a palaeomagnetic, faunal and facies review // *Journal of the Geological Society*. 2004. V. 161. P. 555-572.

Zhang M., Reilly S.Y., Wang K.-L., Hronsky J., Griffin W.L. Flood basalts and metallogeny: The lithospheric mantle connection // *Earth-Science Reviews*. 2008. V. 86. P. 145-174.

Zhao D. Seismic structure and origin of hotspots and mantle plumes // *Earth and Planetary Science Letters*. 2001. V.192. P. 251-265.

Zhao D. Seismic images under 60 hotspots: Search for mantle plumes // *Gondwana Research*. 2007. V. 12. P. 335-355.

ORIGIN AND DEVELOPMENT OF THE TUVINO-MONGOLIAN MASSIF

Lebedev¹ V.I., Kozakov³ I.K., Yarmolyuk² V.V., Kovach³ V.P. and Sugorakova¹ A.M.

¹*Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources of Siberian Division of the RAS*

²*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrology, Mineralogy and Geochemistry of the RAS*

³*Institute of Geology and Geochronology Precambrian of the RAS*

Tuvino-Mongolian massif is held to be one of largest massifs in a structure of the Central Asian Mobile Belt fringing the Siberian Platform on the south and south-west. Such massifs with the crystalline basement are considered as microcontinents – fragments of continental massifs, included in the supercontinent Rodinia and attached to structures of surroundings of the Siberian Platform in the course of the Paleasian ocean development. New information on development of endogenous processes in the Tuvino-Mongolian massif has been obtained from recent investigations. Features of geological setting of metamorphic complexes (Naryn, Moren, and Erzin complexes) have been studied. The Naryn complex is made of essential carbonate, terrigenous-carbonate, and terrigenous piles of the Balygtygkhem, Chartys, Naryn, and Chinchilig formations. These rocks are attributed to deposits of epicontinental shelf seas. The Moren complex includes volcanic and sedimentary rocks metamorphosed in the conditions of the amphibolite facies and formed in the environment of rifting structures of passive continental margins. The Erzin complex is made of biotite and garnet-biotite gneisses, intense migmatitized, with relicts of the granulitic facies. Their protoliths were sedimentary rocks typical of basins of passive continental margins. Hypersthene and bipyroxene crystalline schists of the Lower Erzin tectonic plate are attributed to the Erzin complex too. The initial rocks of the schists can be considered as fragments of paleoisland-arc and paleocean formations. U-Pb dates (SHRIMP) of detrital zircons from metaterrestrial rocks of the Moren complex are 750 m.y. and of the Erzin complex – 800 and 900 m.y. This determines a lower age boundary of rocks accumulation.

Under study there were features of geological setting of intrusions, located within the Tuvino-Mongolian massif, and granitoids of the Tannu-Ola intrusive complex of the East-Tannu-Ola and Kaa-Khem zones of the massif Caledonian surroundings. Age of these formations have been estimated by U-Pb dates of zircons (SHRIMP). The crystalline complexes, formed in the course of the Archean and Early Proterozoic tectogenesis within the Tuvino-Mongolian massif, have not been

found. The results of geological-geochronological investigations permits us to recognize steps of formation of the Tuvino-Mongolian massif and to establish a nature of this structure which determines main features of structure of the Early Caledonides of the Central Asia. The Tuvino-Mongolian massif can not be considered as a craton fragment. It formed as a result of tectonic conjugation of metamorphites of lower grades with non-metamorphised shelf rock piles in the range of 496.6 ± 3.5 – 521 ± 12 m.y. An age of formation of mapped main structures has been estimated at 496.9 ± 3.5 m.y. An interval when thrusts, associated with placing of granulites into the upper structural layers, were formed has been determined as 489.4 ± 2.6 – 480 ± 5.4 m.y. The latter value notes completion of high-grade metamorphism and folding. By the 464.6 ± 5.7 m.y. the Tuvino-Mongolian massif has been separated as a rigid stable structure. The intense deformations in the surroundings are manifested themselves as intrusion of tonalites of the Tannu-Ola complex in the Kaa-Khem and East-Tannu-Ola zones of 451 ± 5.7 and 457 ± 2.9 m.y. old. The formation of the Tuvino-Mongolian massif as a whole was associated with accretionary processes in the course of Paleasian ocean closure. As this took place, fragments of piles, initially separated, were tectonically conjugated and then “soldered together” in the course of high-grade regional metamorphism occurred at the deep sections of this heterogeneous structure [Kozakov et al, 2001].

On the territory of the Tuvino-Mongolian massif, the subsequent geological events were determined by processes of intraplate magmatic activity. They are related to development of hot field of the mantle in the basement of the southwestern surroundings of the Siberian Platform, a constituent of the North-American superplume [Yarmolyuk et al., 2000; Kovach et al, 2005]. The indicators of intraplate magmatic activity in the region are formation of subalkaline and alkaline gabbroid massifs (Korgerebadan and Harlin massifs), alkaline granites and syenites (Ulug-Tanzek, Koktyg-Khem, and Terben), lithium-fluorine granites and pegmatites (Solbeldyr and Tastyg), nephelie syenites (Bayan-Kol), and others [Сугоракова и др., 2011].

References

Kozakov I.N., Kotov A.B., Sal'nikova E.B., Kovach A.A., Natman A., Bibikova E.V., Kirnozova T.I., Toddt V., Kroener A., Yakovleva S.Z., Lebedev V.I., and Sugorakova A.M. Age boundaries of structural development of metamorphic complexes of the Tuvino-Mongolian massif // *Geodynamics*. 2001. № 3. P. 22-43.

Yarmolyuk V.V., Kovalenko V.I., and Kuz'min M.I. North-Asian superplume in the Phanerozoic: magmatism and deep geodynamics // *Geotectonics*. 2000. № 5. P. 3-29.

Kovach V.P., Ping Jian, Yarmolyuk V.V., Kozakov I.K., Dunyu Liu, Terent'eva L.B., Lebedev V.I., and Academician of the RAS Kovalenko V.I. Magmatism and Geodynamics of Early Stages of the Paleasian Ocean Formation: Geochronological and Geochemical Data on Ophiolites of the Bayan-Chongor Zone // *Doklady of Earth Sciences*. 2005. V.404. №7. P. 1072-1077.

Сугоракова А.М., Ярмолюк В.В., Лебедев В.И., Лыхин Д.А. Позднепалеозойский щелочно-гранитоидный магматизм Тувы и его связь с внутриплитной активностью в пределах Сибирского палеоконтинента // *ДАН*, 2011. Т. 439. № 5. С. 886-892.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ ВНУТРИПЛИТНЫХ ГРАНИТОВ

Летников Ф.А.

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: letnikov@crust.irk.ru

Уникальность пород гранитного ряда среди других магматических пород, распространенных на Земле, заключается прежде всего в том, что это самые легкие магматические породы и одновременно обладающие наименьшим запасом свободной энергии Гиббса при конкретных P , T условиях [Летников, 1975]. По этим двум параметрам к ним близки мало распространенные щелочные нефелиновые сиениты. Иными словами, гранитоиды в серии сопоставимых магматических пород занимают самые низкие энергетические уровни, что отражается и на минимальных температурах их плавления. Поэтому в длительной геологической истории Земли гранитоиды в значительных масштабах могли образоваться лишь на определенных регрессивных энергетических уровнях самоорганизации планеты как космического тела в целом и ее отдельных тектонических блоков, отражающих определенные уровни зрелости континентальной литосферы. Во всех случаях значительные по размерам массивы гранитоидов могли появиться только за счет исходного меланократового, преимущественно базальтового, субстрата в результате его объемной гранитизации. В значительно меньших масштабах породы плагиогранитного ряда могли образоваться и при дифференциации базальтоидов.

Внутриплитные граниты характеризуют в своем развитии литосферные блоки высокой степени зрелости, для которых характерны: длительность развития, докембрийский метаморфизм основания, значительная мощность гранитогнейсового слоя земной коры (до 40-45 км), дискретное проявление гранитизации, рост гранитогнейсовых куполов и неоднократное проявление гранитоидного магматизма. По сути дела зрелая континентальная кора, на которой образуются внутриплитные граниты, является результатом общепланетарных процессов – ее гранитизации. Последнее десятилетие знаменуется широким внедрением в науки о Земле идей синергетики, теоретические основы которой заложил Г. Хакен [1980], а в России наибольших успехов в плане привлечения идей синергетики для рассмотрения обширного круга научных основ синергетики применительно к природным процессам заложил С.П. Курдюмов и его ученики. Но вернемся к проблеме образования гранитов как специфических природных объектов, для объяснения многих черт образования которых применение идей синергетики оказалось весьма плодотворным. В целом планета Земля является самоорганизующейся системой, геосферы которой сформировались в основном за счет диссипативных процессов [Летников, 1992], зрелая континентальная земная кора с гранитогнейсовым слоем появилась лишь на определенных этапах формирования Земли в среднем и позднем архее. Общепринятой является точка зрения, что этот возрастной рубеж отвечает переходу от первичной симатической, сугубо базальтовой коры, к сиалической континентальной, наиболее ранними представителями которой являются так называемые «серые гнейсы». По сути дела, это самые ранние представители глобальных этапов гранитизации меланократового субстрата, в котором образуются серии пород, несущие черты исходной преимущественно базальтовой матрицы и вновь образованного гранитизированного субстрата, объединенных в серию ТТГ, включающих тоналиты, трондьемиты и гранодиориты [Мак-Грегор, 1983]. Процессы гранитизации основных пород протекали под воздействием в значительной мере глубинных восстановленных (сухих) флюидов с низкой активностью H_2O [Летников, 2003]. Это обстоятельство предопределило высокую степень сохранности во вновь образованных породах пироксенов и граната, низкое соотношение $K_2O/Na_2O < 0.5$, высокую глиноземистость вновь образованных пород и т.д. О громадных масштабах самой ранней в истории Земли гранитизации можно судить по тому факту, что в составе докембрийских гранулит-гнейсовых толщ кислые и средние магматические породы серии ТТГ слагают до

80-90% разреза. Но поскольку они образуются в породах сформировавшихся под воздействием восстановленных флюидов, то для них характерна высокая степень унаследования составов базитов, подвергшихся архейской гранитизации.

В истории Земли процесс гранитизации пород базальтоидного ряда проявился в значительно меньших масштабах в пределах молодых офиолитовых океанических комплексов, где они в основном представлены плагиогранитами и кварцевыми диоритами [Лучицкая, 2001]. Но эти молодые офиолитовые граниты образовались в иной физико-химической обстановке: при более низких T и P и высоком P_{H_2O} , и в этих условиях не формировались гранитогнейсовые купола и батолиты.

Развитие Земли как космического тела знаменовалось интенсивным массопереносом к ее поверхности флюидных, петрогенных и рудных компонентов. Вынос из меланократовой матрицы избыточных по отношению к перидотиту Si , Al , Ca , Na , K привел к развитию в молодой базальтовой коре процессов гранитизации и формированию гранитогнейсового слоя земной коры, начавшегося уже с раннего архея. Гранитизация является метасоматическим процессом, когда привнос гранитизирующих компонентов в меланократовую матрицу переводит ее в качественно иное состояние, приближающееся к диориту, гранодиориту (эндербиту, чарнокиту) и к биотит-роговообманковому или биотитовому граниту. Продуктами гранитизации являются гранитизированные породы и гнейсы, которые слагают гранитогнейсовые купола. Именно в гранитогнейсовых куполах реализуется механизм «завоевания» пространства для будущего гранитного массива, который может сформироваться на месте купола после его расплавления [Летников, 1975]. Возрастание зрелости литосферы характеризуется неоднократным проявлением гранитизации и гранитообразующих процессов. При этом каждый последующий этап «использует» гранитоидную матрицу предыдущего этапа, что требует меньшего привноса гранитизирующих компонентов, ибо они уже в значительных количествах привнесены на предыдущем этапе гранитизации. Так по мере роста зрелости литосферных блоков от раннего архея до мезозоя в возрастном ряду друг за другом следуют: тоналиты, эндербиты, диориты, плагиограниты, чарнокиты, гранодиориты, биотит-роговообманковые, биотитовые граниты, лейкограниты и аляскиты. Каждый последующий член этого ряда характеризует процесс дальнейшей лейкократизации пород гранитного ряда, когда каждая новая разновидность гранита использует гранитную матрицу предыдущего этапа, что отвечает росту зрелости литосферы в целом. На этом фоне редкометалльные граниты знаменуют своим появлением завершающие стадии процесса, когда флюиды, формирующие редкометалльноспециализированные высокофтористые магмы, поступают в гранитогнейсовый слой земной коры из самых глубинных уровней неистощенной астеносферы [Летников, 2003]. Каждый петротип выделенного ряда характеризуется своим характерным петро- и геохимическим составом, что не раз подчеркивалось многочисленными исследователями. Учитывая главную роль глубинных гранитообразующих флюидов в формировании гранитоидов значительных по размерам массивов, сформировавшихся на месте гранитогнейсовых куполов, или ранее образованных гранитов, процесс распознавания генезиса таких пород сводится к простой формуле: исходная матрица + гранитизирующий флюид + расплавление = новообразованный гранит.

Используя такой подход и анализируя характер проявления во времени гранитообразующих процессов, уже на основании этих данных можно оценить степень зрелости конкретного литосферного блока. Такой подход применим и к оценке зрелости островов и островных дуг на океанической коре.

Процесс формирования гранитогнейсового слоя континентальной литосферы осуществляется за счет выноса из верхней мантии флюидов, Si , K , Na , отчасти Al . Иными словами – это глубинные гранитообразующие флюиды. В результате в истощенной по этим компонентам верхней мантии происходит увеличение доли Fe , Mg , Ca , а следовательно и рост температуры плавления и перевод пород мантии в твердую литосферу. Отсюда вытекают два простых правила:

1. Чем больше мощность гранитогнейсового слоя, тем больше мощность истощенной мантии.

2. Чем больше мощность гранитогнейсового слоя, тем глубже граница мантии и астеносферы [Летников, 2003, 2006].

А поскольку астеносфера выступает в роли неистощенной части мантии, то она и является той ее частью, откуда по глубинным разломам в земную кору проникают глубинные флюиды, несущие в своем составе и рудные компоненты. Накладываясь на более ранние легкоплавкие гранитные породы, они формируют небольшие по размерам интрузивные автономные гранитные рудоносные тела, которые от более ранних гранитов заимствуют только их гранитную матрицу. Так формировались автономные рудоносные гранитные массивы, не имевшие прямой генетической связи с вмещающими гранитами [Летников, 1986, 2008, 2009].

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проекты № 11-05-00272 и № 11-05-12005-офи-м-2011).

Литература

Летников Ф.А. Автономные флюидные системы континентальной литосферы // Доклады Академии наук. 2009. Т. 427. № 6. С. 810-813.

Летников Ф.А. Гранитоиды глыбовых областей. – Новосибирск: Наука, 1975. – 214 с.

Летников Ф.А. Зрелость литосферных блоков и проблемы эндогенного рудообразования // Глубинные условия эндогенного рудообразования. – М.: Наука, 1986. С. 16-24.

Летников Ф.А. Магмообразующие флюидные системы континентальной литосферы // Геология и геофизика, 2003. № 12. С. 1232-1262.

Летников Ф.А. Синергетика геологических систем. – Новосибирск: Наука. 1992. – 229 с.

Летников Ф.А. Топазовые граниты массива Тотогуз, Северный Казахстан // Петрология, 2008. Т. 16. № 4. С. 339-355.

Летников Ф.А. Флюидный режим эндогенных процессов и проблемы рудогенеза // Геология и геофизика, 2006. Т. 47. № 12. С. 1296-1307.

Лучицкая М.В. Тоналит-трондьемитовые комплексы Корьякско-Камчатского региона. М.: ГЕОС, 2001. 123 с.

Хакен Г. Синергетика. – М.: Мир, 1980. – 404 с.

Мак-Грегор В. Р. Архейские серые гнейсы и происхождение континентальной коры: данные по району Готхоб, Западная Гренландия. Трондьемиты, дациты и связанные с ними породы. – М.: Мир, 1983. С. 131-156.

БАЗИТОВАЯ АССОЦИАЦИЯ ПОЗДНЕРИФЕЙСКОЙ БУРЛИНСКОЙ ПАЛЕОСПРЕДИНГОВОЙ ЗОНЫ (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

**Орсоев¹ Д.А., Булгатов¹ А.Н., Гордиенко¹ И.В., Бадмацыренова¹ Р.А.,
Канакин¹ С.В., Посохов¹ В.Ф., Волкова² М.Г.**

¹*Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: magma@gin.bsnet.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: mariavolkova2008@yandex.ru*

В пределах Восточного Прибайкалья в начале неопротерозоя (позднего рифея) произошла мощная деструкция раннедокембрийской континентальной коры. В Западном Забайкалье в этот период активно формировались Байкало-Муйский и Баргузино-Витимский океанические бассейны и сопряженные с ними Келянская и Метешихинская островодужные системы [Булгатов и др., 2006; Гордиенко и др., 2010]. В этих районах широко распространены средне-позднерифейские сложно дислоцированные осадочно-метаморфические толщи, выделяемые в составе Баргузинского и Верхневитимского (Икатского) турбидитовых террейнов. Среди этих толщ повсеместно встречаются глубоководные кремнистые отложения и фрагменты офиолитовых комплексов, сложенных серпентинизированными гипербазитами, габброидами и метабазальтами типа N- и E-MORB, указывающие на их спрединговую природу.

Примером подобных образований служит хорошо изученная позднерифейская Шаманская палеоспрединговая зона, выделенная в северо-восточной части Верхневитимского турбидитового террейна [Гордиенко и др., 2009]. Установлено, что состав и возраст пород Шаманской офиолитовой зоны и расположенных в ней вулканитов Келянской островодужной системы хорошо коррелируется с Усть-Келянским офиолитовым и островодужным комплексами Байкало-Муйского пояса. В настоящее время рассматриваемая структура представляет собой пакет тектонических пластин, в пределах которого совмещены разновозрастные структурно-формационные комплексы различной геодинамической природы (офиолитовые, островодужные, коллизионные и др.)

Другим примером может служить сравнительно недавно выделенная позднерифейская Бурлинская локальная спрединговая зона [Булгатов и др., 2006]. В её структуре покровы базальтовых пород были известны давно. Однако, только в последнее десятилетие благодаря работам А.Н. Булгатова, П.В. Осокина, В.А. Макрыгиной, В.К. Хрусталева и др. были получены первые сведения о составе и геологическом положении этих базальтов в итанцинской свите. Вместе с тем, их плутонические производные до настоящего времени не были идентифицированы, хотя в Бурлинской зоне известен ряд базит-ультрабазитовых массивов (Метешихинский, Острая Сопка, Фурай, Водораздельный), которые в виде «останцов» располагаются среди гранитоидных пород баргузинского комплекса. Их изучение до настоящего времени практически не проводилось, и в литературе имеются лишь отрывочные сведения краткого геолого-петрографического описания массивов Острая Сопка и Метешихинского [Балыкин и др., 1986; Грудинин и др., 2001]. Естественно возникает вопрос – а не являются ли эти массивы комплементарными образованиями для итанцинских базальтов, т. е. другими словами, не образуют ли они с базальтами единую вулканоплутоническую ассоциацию? Для решения этого вопроса вашему вниманию предлагаются результаты изучения Метешихинского массива – самого крупного и наиболее представительного по составу слагающих его пород среди базитовых интрузивов Бурлинской зоны и сопоставление полученных результатов с опубликованными данными по сопряженным метабазальтам итанцинской свиты.

Фрагменты Бурлинской палеоспрединговой зоны находятся на юго-западе Верхневитимского турбидитового террейна в бассейне рр. Итанца, Кома и Метешиха (правые притоки р. Селенга), тяготея к фронтальной части Метешихинской островной дуги. Осадочно-вулканогенные образования, метаморфизованные в условиях зеленосланцевой

фации, расчленены на две свиты: итанцинскую (нижнюю) карбонатно-базальто-терригенную и бурлинскую (верхнюю) сланцево-карбонатную [Осокин и др., 1989]. В составе итанцинской свиты выделены три литофациальных комплекса: кварцит-песчано-сланцевый, доломитово-кремнисто-сланцевый и известняково-сланцево-базальтовый. Первые два комплекса образовались в шельфовых условиях, третий, заключающий покровы базальтов, – в глубоководных условиях в структуре типа океанического трога или рифта [Гордиенко и др., 2010]. Бурлинская свита сложена доломитами и известняками, содержащими прослой кварц-углеродисто-серицитовых и серицит-кварцевых сланцев, кварцитов.

Метешихинский массив расположен в западной части Бурлинской зоны среди гранитоидов баргузинского и витимканского комплексов в междуречье Метешихи и

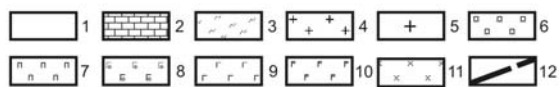


Рис. 1. Схема геологического строения Метешихинского ультрабазит-базитового массива (по А.Д. Дарижабову и др., 1984 г., с изменениями).

1 – четвертичные аллювиальные отложения; итанцинская свита: 2 – известняки с прослоями сланцев и кварцитов, 3 – мусковит-биотит-кварц-полевошпатовые, кварц-мусковитовые сланцы; 4 – биотитовые граниты, кварцевые сиениты витимканского комплекса; 5 – граниты и плагиограниты баргузинского комплекса; Метешихинский массив: 6 – верлиты и лерцолиты, 7 – пироксениты, 8 – оливиновые габбро, 9 – габбро и габбронориты амфиболовые, 10 – габбро и габбронориты амфиболизированные; 11 – диориты; 12 – разрывные нарушения.

Большая, правых притоков р. Селенга, в 80 км от впадения ее в оз. Байкал. Он имеет форму вытянутого в северо-восточном направлении прямоугольника при общей протяженности около 12 км и ширине от 1.5 до 4 км (рис. 1).

На восточном фланге и на юго-западе он непосредственно контактирует с карбонатными породами и сланцами итанцинской свиты. По всему южному контакту к массиву примыкает полоса диоритов и кварцевых диоритов. Массив по объему примерно на 70-75 % состоит из габбро и габброноритов, меняющихся в расслоенной серии от оливиновых меланогаббро до габбро-анортозитов. Ультраосновные породы представлены небольшими удлиненными телами плагиоперидотитов и перидотитов (верлиты, лерцолиты), которые располагаются в центральной части массива согласно его простиранию среди пироксенитов и оливиновых габбро. Местами хорошо проявлена первичномагматическая дифференциация.

Для пород массива характерна высокая железистость (f) раннего оливина (16.7-28.1 %) и высокая основность плагиоклаза (92.2-79.1 %). Клинопироксен представлен авгитом и диопсидом с вариацией железистости от 14.2 % в

плагиоперидотитах до 26.0 % в габброноритах. Ортопироксен отвечает бронзиту с изменением железистости от 19.8 % в ультраосновных породах до 29.0 % в габброноритах. Характерной особенностью Метешихинского интрузива является широкое развитие во всех типах пород первичномагматических амфиболов, представленных эденит-паргаситом ($f=17.6-44.3$ %) и магнезиальной роговой обманкой ($f=10.4-47.6$ %). Оба амфибола характеризуются повышенными содержаниями Al_2O_3 (11.8-15.8 мас. % в эденит-паргасите и 5.7-11.2 мас. % в магнезиальной роговой обманке) и Na_2O (до 2.47 мас. % в паргасите). В целом железистость всех породообразующих минералов последовательно нарастает от перидотитов и пироксенитов до габброноритов, в этом же направлении уменьшается основность плагиоклаза. Согласно петрографическим наблюдениям смена минеральных

парагенезисов в процессе кристаллизации пород массива происходила в следующей последовательности: $Ol + Chr \rightarrow Pl \rightarrow Crx \rightarrow Opx \rightarrow Amf$.

По соотношению кремнезема и суммы щелочей все разновидности пород Метешихинского массива, а также итанцинских метабазальтов относятся к ряду низкощелочных (нормальных) пород и характеризуются повышенной глиноземистостью, низкими содержаниями TiO_2 , P_2O_5 и преобладанием Na_2O над K_2O . Содержание и характер распределения петрогенных элементов в породах Метешихинского массива отвечают тренду фракционной кристаллизации базальтовой магмы, выраженном в постепенном накоплении Al_2O_3 , CaO и щелочей от ранних к поздним дифференциатам по мере уменьшения в расплаве MgO . Этому тренду соответствует закономерное уменьшение содержаний Cr , Ni и увеличение содержаний Sr и Cu .

Определение состава родоначальной магмы с применением ЭВМ-моделирования с помощью программ «Comagmat 3.57» и «Pluton 4.2» позволили сделать вывод, что породы перидотит-пироксенит-габбровой серии Метешихинского массива кристаллизовались при давлении от 3 до 3.5 кбар из родоначального расплава, соответствующего по составу базальту низкощелочного ряда со средним содержанием РЗЭ. Установленный состав отвечает габбро и близок среднему составу итанцинских метабазальтов.

Для определения возраста базитовых интрузивов проведено Ar-Ar датирование по первичномагматическим амфиболам из роговообманковых габбро. В полученном $^{40}Ar/^{39}Ar$ -спектре для Метешихинского массива наблюдается устойчивое плато с возрастом 809 ± 6 млн лет, отвечающее 95 % выделенного ^{39}Ar . Близкое значение возраста выявлено и для массива Острая Сопка, расположенного в 15-20 км севернее Метешихинского интрузива. Получено плато с более 85 % отделением ^{39}Ar , отвечающее возрасту 844 ± 8 млн лет. Возраст итанцинских метабазальтов, определенный U-Pb методом по цирконам (SHRIMP-II, ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург), оказался равен 839 ± 11 млн лет, что свидетельствует о синхронности проявления интрузивного и базальтового магматизма.

Спектры распределения РЗЭ (рис.2а) и редких элементов (рис. 2б), как в породах массива, так и в базальтах, очень близки между собой, обладают однотипным нефракционированным или слабофракционированным трендом распределения и несут черты

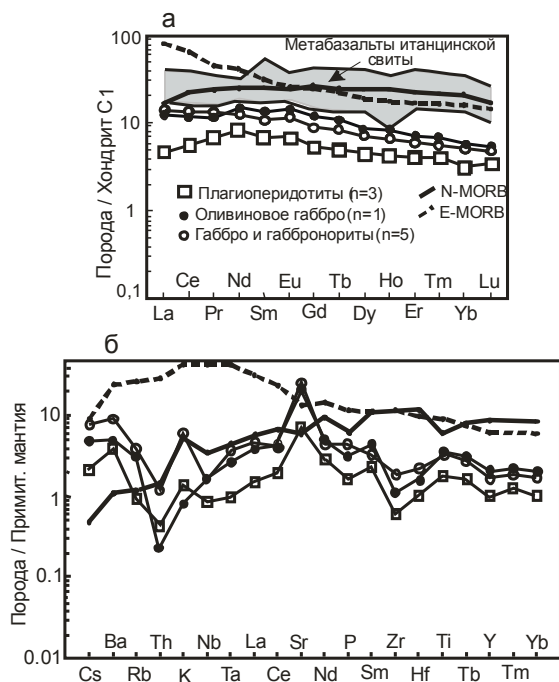


Рис. 2. Спектры распределения РЗЭ (а) и спайдер-диаграмма (б) для редких элементов в породах Метешихинского массива и метабазальтах итанцинской свиты.

сходства с базальтами, производными обогащенной мантии E-MORB типа с отклонениями в сторону N-MORB. Присутствие на спайдер-диаграммах интрузивных пород Sr-максимума отражает, возможно, присутствие субдукционной компоненты. По Sr и Nd изотопным характеристикам ($^{143}Nd/^{144}Nd - 0.5128-0.5129$ и $0.5123-0.5125$; $^{87}Sr/^{86}Sr - 0.7052-0.7063$ и $0.7039-0.7041$ соответственно для базальтов и габброидов массивов Острая Сопка и Метешихинского) они также соответствуют обогащенным базальтам, источником для которых были мантийные резервуары NIMU и EM1 (рис. 3). Модельный возраст для базальтов – $T_{Nd}(DM-2)$ составляет 1149-1211 млн лет [Гордиенко и др., 2010], а для габброидов обоих массивов этот показатель несколько выше и укладывается в интервал 1544-1751 млн лет.

Доказательством мантийного происхождения родоначального расплава для

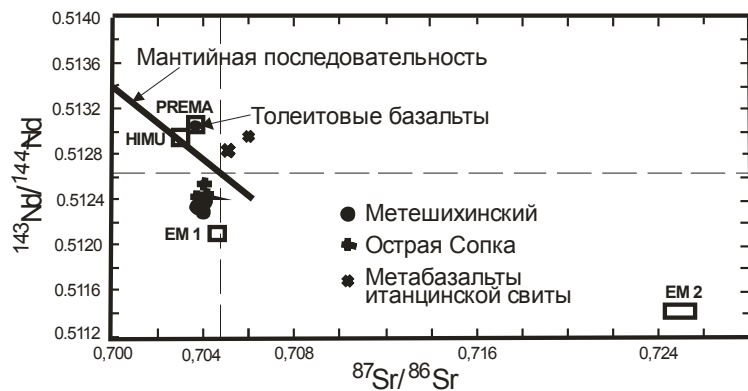


Рис. 3. Диаграмма $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для пород массива Острая Сопка, Метешихинского массива и метабазальтов итанцинской свиты Бурлинской зоны.

пород массивов Острая Сопка и Метешихинского служат также данные по изотопному составу кислорода в породообразующих минералах. В целом все минералы обоих массивов имеют типичные мантийно-магматические значения $\delta^{18}\text{O}$, варьирующие в пределах $+5.0 \div +5.7$ для оливинов, $+4.9 \div +5.9$ для пироксенов, $+5.3 \div +6.4$ для плагиоклазов и $+4.2 \div +5.7$ для магматических амфиболов. По возрастанию средних значений величины $\delta^{18}\text{O}$ изученные минералы образуют ряд амфибол \rightarrow оливин \rightarrow клинопироксен \rightarrow плагиоклаз.

Таким образом, полученные геохимические и изотопно-геохронологические данные свидетельствуют о том, что ультрабазит-базитовые интрузии и метабазальты итанцинской свиты Бурлинской локальной спрединговой зоны образуют единую вулcano-плутоническую ассоциацию базальтового состава, формирование которой происходило в условиях растяжения земной коры на стадии раннего спрединга в позднем рифее, характеризующимся заложением структур поздних байкалид. Их источниками являлись, главным образом, породы континентальной коры с палеопротерозойскими модельными возрастными.

Работа выполнена при поддержке интеграционных проектов ОНЗ РАН 2.1. и ОНЗ РАН 10.1.

Литература

- Балыкин П.А., Поляков Г.В., Богнибов В.И., Петров Т.Е. Протерозойские ультрабазит-базитовые формации Байкало-Становой области. – Новосибирск: Наука, 1986. – 206 с.
- Булгатов А.Н., Доронина Н.А., Ласточкин Н.И. Рифейские комплексы фундамента Удино-Витимской раннекаледонской зоны (Забайкалье) // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы совещания. Вып. 4. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2006. С.44-47.
- Гордиенко И.В., Булгатов А.Н., Ласточкин Н.И., Ситникова В.С. Состав, U-Pb изотопный возраст (SHRIMP-II) офиолитовой ассоциации Шаманской палеоспрединговой зоны и условия ее формирования (Северное Забайкалье) // Доклады Академии наук. 2009. Т. 429. № 3. С. 359-364.
- Гордиенко И.В., Булгатов А.Н., Руженцев С.В., Минина О.Р., Климук В.С., Ветлужских Л.И., Некрасов Г.Е., [Ласточкин Н.И.], Ситникова В.С., Метелкин Д.В., Гонегер Т.А., Лепехина Е.Н. История развития Удино-Витимской островодужной системы Забайкальского сектора Палеоазиатского океана в позднем рифее - палеозое // Геология и геофизика. 2010. Т.51. №5. С.589-614.
- Грудинин М.И., Беличенко В.Г., Бараш И.Г. Состав и геодинамика ультраосновных и основных пород района нижнего течения р. Селенга // Отечественная геология. 2001. 3 2. С. 57-63.
- Осокин П.В., Булгатов А.Н., Квашнин В.Г. Осадочно-вулканогенные образования хр. Морского (Забайкалье) и их минералогия // Геология и геофизика. 1989. № 5. С. 50-59.

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЭВОЛЮЦИИ АСТЕНОСФЕРНЫХ ЗОН ПРИ КОНВЕКЦИИ В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ ПОД ЛИТОСФЕРНОЙ ПЛИТОЙ

Перепечко Ю.В., Шарапов В.Н.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск
e-mail: perep@igm.nsc.ru*

В геофизических моделях мантии Земли предполагается наличие сплошного слоя частично расплавленного вещества верхней мантии под литосферной плитой [Shapiro, Ritzwoller, 2002; McKenzie et al., 2005; Kustowski et al., 2008]. Образование такой структуры, начиная с эпохи ранней Земли, возможно при развитии конвекции в верхней мантии над фазовым переходом на глубине 660 км [Christensen, Harder, 1991; Shearer, Masters, 1992; Ogawa, Nakamura, 1998; Van Keken, Ballentine, 1999; Yoshida, 2004; Wolstencroft, Davies, 2011]. Основные гидродинамические модели конвективных систем в мантии Земли с учетом фазовых границ в верхней мантии рассмотрены в [Treatise..., 2007]. В данном сообщении на основе численного 2D моделирования нестационарной конвекции в верхней мантии с учетом основных фазовых переходов обсуждаются термодинамические условия возникновения, эволюции и отмирания астеносферных зон под однородной по толщине и структуре литосферной плитой. Численное моделирование конвекции в верхней мантии проведено в приближении Буссинеска: рассматривается гидродинамика высоковязкой сжимаемой жидкости с фазовыми переходами, происходящими в литосферной плите и верхней мантии [Перепечко, Шарапов, 2001]. Моделирование проводилось при следующих условиях. Начальное распределение температуры в разрезе земная кора-верхняя мантия задавалось линейным в литосферной плите и меняющимся по степенному закону в верхней мантии. Верхняя граница литосферы принимается свободной с постоянной температурой (0°C). Толщина метасоматизированной литосферной мантии определяется реологией среды и положением верхней границы астеносферы. Граница верхней и нижней мантий принимались непроницаемой для вещества с заданным распределением температуры ($T_{\text{гп}} \sim 1400 \div 2050^{\circ}\text{C}$). Условия на боковых границах имитировали бесконечность слоя. Задача решалась методом контрольного объема [Patankar, 1980, Perepechko, 2000], важным свойством которого является точное выполнение интегральных законов сохранения в любой подобласти, что обеспечивает физичность результатов моделирования. Расчетная область составляла $700 \times (2100 \div 4900)$ км. Шаг по времени при исследовании динамики астеносферы составлял $0.15 \div 0.65$ млн лет.

Геофизические модели распределения температур в современной литосфере и верхней мантии Земли реконструируют текущее состояние в эволюции параметров состояния после последней из возможно происходивших перестроек конвективного поля в мантии Земли [Peltier, Solhem, 1992; Ratcliff et al., 1997; Ogawa, 2003]. Среди предлагаемых моделей представляют интерес те, которые могут привести к появлению декомпрессионного плавления мантийных пород под литосферной плитой [McKenzie et al., 2005]. Длительность ($\sim 50 \div 100$ млн лет [Модельный..., 2009]) и структурные вариации развития конвективных ячеек являются существенными для реализации условий появления и времени существования таких астеносферных зон. В данном сообщении эволюция термодинамических параметров рассматривается для модели однородной литосферы мощностью 100 км на временной шкале 500 млн лет с начала развития стратификации в верхней мантии. В модели с однородной литосферной плитой декомпрессионное плавление начинается при $T_{\text{гп}} \geq 1650^{\circ}\text{C}$. При начальных температурах на границе мантий от 1700°C до 1950°C время существования астенолинз составляет от 30 до 100 млн лет. На этой стадии проявляются сложные процессы неустойчивости в эволюции астенолинз после формирования квазиплоской верхней границы области плавления. Между этой границей и основанием литосферной плиты появляются дополнительные конвективные ячейки, которые расчленяют астенолинзу на три части, после чего проходит постепенная деградация областей

плавления и их исчезновение. Начальная фаза развития астеносферных зон продолжается ~20 млн лет. Для второй, более продолжительной, фазы эволюции областей декомпрессионного плавления характерно периодическое распределение зон плавления, размеры которых сопоставимы с размерами лавовых щитов внутриплитных вулканов. После вырождения указанных зон плавления вновь формируется устойчивое конвективное поле с числом конвективных ячеек, соответствующих начальному, но без зон декомпрессионного плавления. При температуре на границе верхней и нижней мантий выше 1950°C развитие процессов тепломассопереноса существенно отличается от описанного тем, что после фазы дегградации крупных астенолинз происходит перестроение исходных конвективных ячеек с образованием более мелких астенолинз с переменной степенью плавления, которые проявляют пространственную эволюцию внутри конвективных ячеек. Интенсивность такого процесса возрастает с ростом температуры на нижней границе верхней мантии.

Таким образом, в рамках рассматриваемого приближения области частичного плавления в верхней мантии могут существовать на протяжении 30÷100 млн лет по следующим причинам: декомпрессионное плавление пород фертильной мантии при температуре нижней мантии 1700°C÷1950°C под перовскитовым фазовым переходом; контактное плавление метасоматизированных пород литосферной мантии под воздействием кондуктивного прогрева литосферной плиты теплом из конвекционных ячеек. При температуре под перовскитовым переходом более 2000°C реализуются условия проявления квазистационарного декомпрессионного плавления пород конвектирующей верхней мантии. При толщине литосферной плиты ~100 км масштабное проявление частичного плавления в нижней ее части маловероятно. В рассмотренных типах конвективной неустойчивости и связанной с ней стратификации верхней мантии условия, необходимые для появления «унифицированных» верхнемантийных профилей температур, не реализуются.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-05-00625.

Литература

Модельный анализ развития континентальных мантийно-коровых рудообразующих систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 399 с.

Перепечко Ю.В., Шарапов В.Н. Динамика плавления в океанической верхней мантии // Геология и геофизика. 2001. Т.42. №8. С.1237-1248.

Christensen U., Harder H. Three-dimensional convection with variable viscosity // Geophys. J. Int. 1991. V.104. P. 213-226.

Kustowski B., Ekström G., Dziewoński A. M. Anisotropic shear-wave velocity structure of the Earth's mantle: A global model // J. Geophys. Res. 2008. V.113. B06306. P. 1-23.

McKenzie D., Jacson J., Priestley K. Thermal structure of oceanic and continental lithosphere // EPSL. 2005. V.233. P. 337-349.

Ogawa M. Chemical stratification in a two-dimensional convecting mantle with magmatism and moving plates // J. Geophys. Res. 2003. V.108. B12. P. 1-20.

Ogawa M., Nakamura H. Thermochemical regime of the early mantle inferred numerical models of the coupled magmatism-mantle convection system with the solid-solid phase transition at depths around 660 km // J. Geophys. Res. 1998. V.103, B6. P.12161-12180.

Patankar S. Numerical heat transfer and fluid flow. – New York: Hemisphere publishing corporation. 1980. – 151 p.

Peltier W.R., Solhem L.P. Mantle phase-transition and layered chaotic convection // Geophys. Res. Lett. 1992. V.3. P. 321-324.

Perepechko L.N. Investigation of heat mass transfer processes in the boundary layer with injection // Archives of Thermodynamics. 2000. V.21, № 3-4. P. 41-54.

Ratcliff J.T., Tackley P.J., G., Schubert G., Zebib A. Transition in thermal convection with strongly variable viscosity // Phys. Earth Planet. Inter. 1997. V.102. P. 201-212.

Shapiro N.M., Ritzwoller M.N. Monte-Carlo inversion for global shear velocity model of crust and upper mantle // *Geoph. Int. J.* 2002. V.151. P. 88-105.

Shearer P.M., Masters G.T. Globe mapping of topography on the 660 km discontinuity // *Nature*. 1992. V.355. P. 791-795.

Treatise on Geophysics. V.7. Mantle dynamics. Ed. D. Bercovici. Elsevier, New York, 2007. – 505 p.

Van Keken P.E., Ballentine C.L. Dynamical model of mantle volatile evolution and role of phase transition and temperature-dependent reology // *J. Geophys. Res.* 1999. V.104. B4. P.7 137-7151.

Wolstencroft M., Davies J.H. Influence of the Ringwoodite-Perovskite transition on mantle convection in spherical geometry as function of Clapeyron slope and Rayleigh number // *Solid Earth Discuss.* 2011. V.3. P. 713-741.

Yoshida M. Influence of two major phase transition on mantle convection with moving and subducting plates // *EPS.* 2004. V. 56. P. 1019-1033.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ МАНТИЙНОЙ ЛИТОСФЕРЫ ДРЕВНИХ КРАТОНОВ

Соловьева¹ Л.В., Костровицкий² С.И., Калашникова² Т.В.

¹*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Solv777@crust.irk.ru*

²*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Kalashnikova@igc.irk.ru*

Проблема происхождения и эволюции мантийной литосферы древних кратонов представляет собой исключительный интерес как в связи с развитием Земли, как планеты, так и с проблемой алмазообразования. В настоящее время доминируют две гипотезы, рассматривающие первичный генезис вещества субконтинентальной литосферы. Главным объектом исследований являются глубинные ксенолиты в кимберлитах разного возраста, развитые на древних кратонах.

Гипотеза реститового генезиса первичного вещества мантийной литосферы доминирует со времен ранних работ А. Рингвуда и Ф. Бойда с соавторами (60–70-е годы) и рассматривает ультраосновное вещество мантийной литосферы, как рестит от объемного плавления верхней мантии при образовании ультраосновных магм коматиитового типа. У. Гриффин и С. Рейли [Griffin, O'Reilly, 2007] предполагают, что плавление происходило на глубине ~ 100-150 км, и механизм подъема легкого рестита был гравитационным.

Однако гипотеза реститового происхождения сталкивается с двумя главными трудностями:

1. Обогащением литосферной мантии кратонов ортопироксеном, что не соответствует экспериментальным данным по плавлению ультраосновного вещества (отсутствие океанического магматического тренда) [Boyd, 1989; Herzberg, 2004].

2. Присутствием в древней литосфере кратонов базитового вещества (эклогитов).

Первое противоречие в этих моделях разрешается введением процесса древнего метасоматизма литосферного протолита силикатными расплавами или флюидами, ответственными за привнос кремнезема и литофильных элементов [Griffin, O'Reilly, 2007, Keleman et al.1998]. Присутствие эклогитов в мантийной литосфере кратонов рассматривается как результат кристаллизации и дифференциации базитовых расплавов на структурных границах, в частности, под подошвой литосферной плиты. Аномалии в распределении изотопов С и О в мантийных эклогитах приписываются влиянию окислительно-восстановительных процессов [Griffin, O'Reilly, 2007].

Модель поддвигания, подталкивания субдуцируемых океанических плит под древнюю континентальную кору (subduction stacking model) наиболее логично обоснована Г.

Гельмштедтом и Дж. Герни [Helmstedt, Gurney, 1995]. Эта модель хорошо согласуется с присутствием в субконтинентальной мантии эклогитов, как высокобарных петрохимических эквивалентов океанической коры, а также с геохимическими свидетельствами их контакта с морской водой [Jacob, 2004]. Кроме того, в модели предусмотрено раннее существование древней коры, что хорошо объясняет возникновение в верхней мантии вещества источника MORB. Вместе с тем, она сталкивается с отсутствием магматического тренда в веществе мантийной литосферы кратонов и геохимических свидетельств реакции ультраосновного вещества с морской водой.

В настоящем исследовании мы предлагаем альтернативную гипотезу происхождения протолита литосферной мантии древних кратонов, как легкой флотационной корки высокомагнезиальных оливин-ортопироксеновых кумулатов в первичном (первичных) магматическом океане на поверхности планеты. Существование древнего магматического океана рассматривается в целом ряде исследований [Nisbet, Walker, 1982; Anderson, 1982; Ohtani et al., 1989]. Гипотеза флотационного происхождения наиболее адекватно объясняет обогащение литосферной мантии кратонов ортопироксеном и отсутствие магматического реститового тренда. Прямая корреляция между величиной Al_2O_3/CaO в валовом составе и магнезиальностью оливина в ксенолитах перидотитов из кимберлитов объясняется стремлением более легкого Al-ортопироксена объединиться с легким Mg-оливином при флотации. Петрографические особенности лерцолитов и гарцбургитов из глубинных ксенолитов свидетельствуют о первичном кумулативном генезисе мегакристаллов ортопироксена экссолюционного типа. Такие геохимические факты, что наиболее обогащенные несовместимыми редкими элементами гранат и клинопироксен отсутствуют в породах с мегакристаллами ортопироксена или в породах, обогащенных этим минералом, также свидетельствуют в пользу первичного, не метасоматического, генезиса ортопироксена в породах литосферной мантии. Данные по изотопии кислорода в минералах низкотемпературных зернистых перидотитов из среднепалеозойских кимберлитов Якутии указывают на отсутствие в них субдукционной компоненты [Костровицкий и др. 2012]. В минералах из гранатовых перидотитов из трубки Удачная значения В/Ве не показывают влияния слэбового материала, они в основном соответствуют значениям в океанических базальтах, либо превышают их. Напротив, повышенные величины В/Ве в гранате и клинопироксене из перидотитов и пироксенитов из трубки Обнаженная свидетельствуют о влиянии субдукционных процессов на формирование более молодой литосферной мантии Оленекского блока [Соловьева и др., 2010]. По-видимому, на северо-восточной окраине Сибирского кратона в формировании мантийной литосферы принимали участие иные геодинамические механизмы. Для флотационной гипотезы предлагается механизм, рассмотренный в 1982 г. Де Витом [De Wit, 1982] для океанических плит. В варианте нашей гипотезы – это подтаскивание и собирание мелких флотационных плит с базитовым покрытием под более крупную плиту. Такой механизм используется в модели «стогования» океанических плит Г. Гельмштедтом и Дж. Герни [Helmstedt, Gurney, 1995]. Флотационная модель предполагает, что ранняя кора была базитовой и затем испытала мощную гранитизацию под влиянием CO_2 -флюидов, поднимающихся из кристаллизующегося магматического слоя, что объясняет происхождение вещества источника MORB. Эклогиты, встречающиеся в литосфере кратонов на разных уровнях, представляют собой линзы, будины бывшего базитового слоя на поверхности оливин-ортопироксеновых пластин. В докладе будут рассмотрены процессы развития алмазов в свете эволюции вещества мантийной литосферы под влиянием разных этапов мантийного метасоматизма.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-05-00589.

Литература

Костровицкий С. И., Соловьева Л. В., Горнова М. А., Алымова Н.В., Яковлев Д.А., Игнатъев А.В., Веливецкая Т.А., Суворова Л.Ф. Изотопный состав кислорода в минералах

мантйных парагенезисов из кимберлитов Якутии // Доклады Академии наук. 2012. Т. 444. №1. С. 61-66.

Соловьева Л.В., Костровицкий С.И., Ясныгина Т.А. Изотопно-геохимические свидетельства субдукционной обстановки при формировании вещества мантийной литосферы на северо-востоке Сибирского кратона // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. № 5. С. 676-680.

Anderson D.L. Isotopic evolution of the mantle: a model // Earth Planet. Sci. Lett. 1982. 57. P. 13-24.

Boyd F.R. Compositional distinction between oceanic and cratonic lithosphere. Earth Planet Sci. Lett. 1989. V. 96. 15 -26.

De Wit M.J. Gliding tectonics during the emplacement of the mafic-ultramafic rocks of the Barberton Greenstone Belt // J. Struct. Geol. 1982. 4. P. 117-136.

Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Cratonic lithospheric mantle: Is anything subducted? // Episodes. 2007. V.30. P. 43-53.

Helmstedt H.H., Gurney J.J. Geotectonic controls of primary diamond deposits: implications for area selection // J. Geochem. Explor. 1995. V. 53. P. 125-144.

Herzberg C. Geodynamic information in peridotite petrology // J. Petrol. 2004. DOI: 10.1093/petrology/egh039.

Jacob D.E. Nature and origin of eclogite xenoliths in kimberlites // Lithos. 2004. 77. P. 295-316.

Keleman P.B., Hart S.R., Bernstein S. Silica enrichment in the continental upper mantle via melt/rock reaction // Earth Planet. Sci. Lett. 1998. V. 164. P. 387-406.

Nisbet E.G., Walker D. Komatiites and the structure of the Archean mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 1982. V. 60. P. 105-116.

Ohtani E., Kawabe I., Moriyama J., Nagata Y. Partitioning of elements between majorite garnet and melt and implications for petrogenesis of komatiite // Contrib. Mineral. Petrol. 1989. V. 103. P. 263-269.

КАЙНОЗОЙСКИЙ ВУЛКАНИЗМ ВОСТОЧНОГО СИХОТЭ-АЛИНЯ: ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТРЭЙСЕРЫ СМЕНЫ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ

Ханчук А.И., Мартынов Ю.А.

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток,
e-mail: khanchuk@fegi.ru, martynov@fegi.ru*

Островодужные системы северо-западной Пацифики, в составе глубоководного желоба, вулканической островной дуги и задугового морского бассейна, ассоциируют с расположенными в тылу на окраине континента древними и слабо изученными вулканическими поясами. Последние часто рассматривают как древние аналоги современного надсубдукционного Андийского пояса Южной Америки, но новые данные по Восточно-Сихотэ-Алинскому вулканогену свидетельствуют об упрощенности таких представлений. Взаимодействие океанических и континентальных плит в северо-западной Пацифике в позднем мезозое и кайнозое было более комплексным.

Восточно-Сихотэ-Алинский вулканический пояс (ВСАВП) был выделен в 1957 году Н.С. Шатским. В дальнейшем его происхождение рассматривалось как результат субдукции под Евроазиатский континент плиты Кула (150-60 млн лет), а после ее поглощения в глубоководном желобе – Тихоокеанской [Зоненшайн и др., 1990]. Только наиболее молодые позднемиоцен-плиоценовые платобазальты относились к постсубдукционному внутриплитному этапу. Такие представления не противоречат миоценовой модели раскрытия Японского моря [Otofujii et al., 1985 и др.], но не учитывают истории тектонического развития Восточной Евразии, частью которой является и Восточный Сихотэ-Алинь. Перестройка этой огромной территории началась не в миоцене, а гораздо раньше со сменой направления движения океанической плиты (~ 60 млн лет) и «жесткой» коллизии Индийского континента (~ 50 млн лет). Эти события вызвали массивные дислокации азиатской литосферы, ее локальное скупивание, латеральные перемещения отдельных блоков вдоль региональных сдвиговых систем разломов, формирование зон синсдвиговых растяжений [Tarronnier et al., 1986 и др.] с периодическими вспышками в их пределах базальтового вулканизма, раскрытие окраинных морей. Влияние этих планетарных событий прослеживается и в пределах Восточного Сихотэ-Алиня. Формирование кайнозойских преимущественно основных вулкаников происходило здесь после завершения активной субдукции в режиме рифтогенеза [Мартынов, 1999], разрушения субдукционной пластины и возникновения слэб-виндоу [Ханчук и др., 1997; Мартынов и др., 2007 и др.]. В настоящей работе эти вопросы рассматриваются с учетом новых изотопно-геохимических данных.

Позднемиоценовой преимущественно кислый и средний по составу вулканизм Восточного Сихотэ-Алиня рассматривается как надсубдукционный [Ханчук, 2000]. В это время, в режиме активной континентальной окраины, формировался Восточно-Азиатский мегапояс, частью которого являлся и Восточный Сихотэ-Алинь. Особенности распределения некогерентных элементов в базальтах типичны для основных лав современных островодужных систем с отчетливыми Sr, K, Rb, Ba, Th положительными аномалиями и Nb-Ta минимумом и свидетельствуют о вовлечении в магмогенезис субконтинентальной литосферной мантии, переработанной субдукционными процессами. Поперечная петрохимическая зональность, важная особенность надсубдукционных вулкаников, не выявлена из-за слабой обнаженности территории. Но она отчетливо проявлена в позднемиоценовых интрузивных образованиях. Массивы, расположенные в восточной части пояса (вдоль побережья Японского моря), представлены крупными многофазными телами диорит-гранодиорит-гранитов магнетитовой серии.

В *кайнозое* наблюдается резкая смена характера магматизма с преимущественно кислого на преимущественно основной и ареальное распространение вулканических полей.

Маастрихт–датские, андезитовые по составу, вулканики представляют собой гибридные образования с отчетливыми признаками участия в магмогенезисе корового

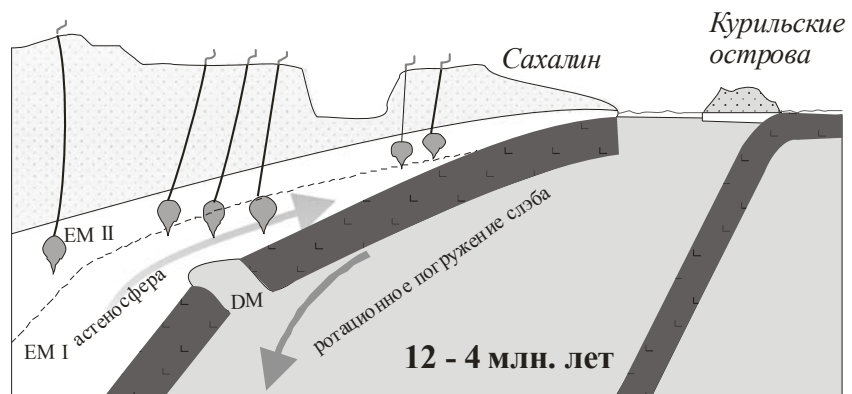
материала [Мартынов и др., 2007]. К важным особенностям этих пород следует отнести и восстановительные условия кристаллизации, не типичные для субдукционных геодинамических обстановок.

Эоцен-олигоцен-раннемиоценовые (55-19 млн лет) базальтоиды соответствуют ранней кайнозойской эпохе кайнозойского вулканизма Северо-восточного Китая и Монголии [Flower et al., 1998]. Они характеризуются повышенными содержаниями оксида алюминия и низкими нормализованными концентрациями HFSE, что позволяет ряду исследователей рассматривать их как надсубдукционные. Но в отличие от последних они характеризуются отчетливыми возрастными вариациями составов, смещением фигуративных точек на классификационных диаграммах в область полей внутриплитных магм. Закономерная смена магматического источника отчетливо выражена и в вариациях изотопных отношений, которые описываются смещением деплетированного (DMM) и обогащенного (EM II) мантийных компонентов. EM II компонент в восточной Евразии характеризует субконтинентальную литосферу [Flower et al., 1998]. Природу DM мантии можно реконструировать по особенностям возрастных вариаций составов пород. В Восточном Сихотэ-Алине временному интервалу максимальной вулканической активности (~37-35 млн лет) соответствует резкое уменьшение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Th/Nb, La/Yb и возрастание $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ отношений. В этот же период в излившихся породах закономерно падает значение $\Delta 8/4\text{Pb}$, что, в совокупности, с учетом конфигурации границы мантийных доменов Индийского и Тихоокеанского MORB, свидетельствует об океанической природе деплетированной мантии и формировании эоцен-олигоцен-раннемиоценовых базальтов в режиме разрушения субдукционной пластины с внедрением в образовавшиеся окна (слэб-виндоу) горячей и деплетированной океанической астеносферы [Ханчук, Мартынов, 2011].

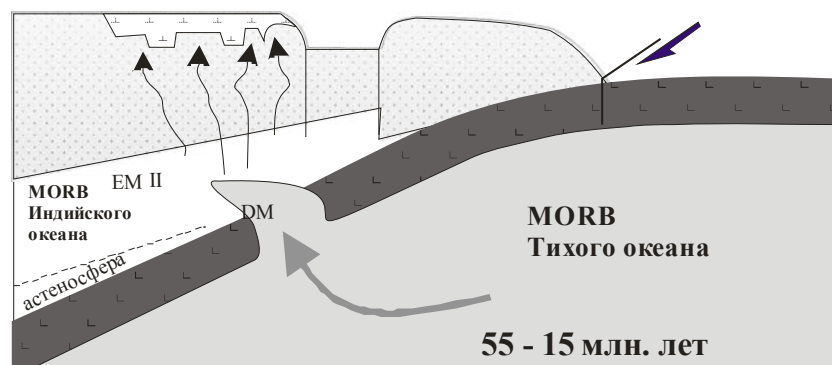
Закономерные вариации составов установлены и для интрузивных пород. Их кристаллизация, в отличие от надсубдукционных позднемиоценовых магматитов, происходила в восстановленном режиме (ильменитовая серия), при активном участии в магмогенезисе деплетированной мантии с низкими содержаниями радиогенного Sr и высокими – радиогенного Nd [Валуй, 2011].

Позднемиоцен-плиоценовые платобазальты Восточного Сихотэ-Алиня рассматриваются как типичные внутриплитные образования. В пределах континентальной части Евразии их происхождение связывают либо с локальным растяжением литосферы в результате Индо-Азиатской коллизии, либо с активностью плюмовых источников. В пользу первой модели свидетельствуют отчетливые субдукционные признаки платобазальтов [Мартынов и др., 2002]. Отношение $\Delta 8/4\text{Pb}$ во всех типах молодых вулканитов варьирует от 60 до 85, что также свидетельствует о преобладающей роли в молодом внутриплитном магмогенезисе субконтинентальной мантии Индийского MORB-типа. На диаграмме $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ фигуративные точки щелочных и субщелочных базальтов, как и предшествующих эоцен-олигоцен-раннемиоценовых вулканитов, располагаются вблизи линии смещения EM II и DMM изотопных компонентов, характеризующих гетерогенную азиатскую литосферу.

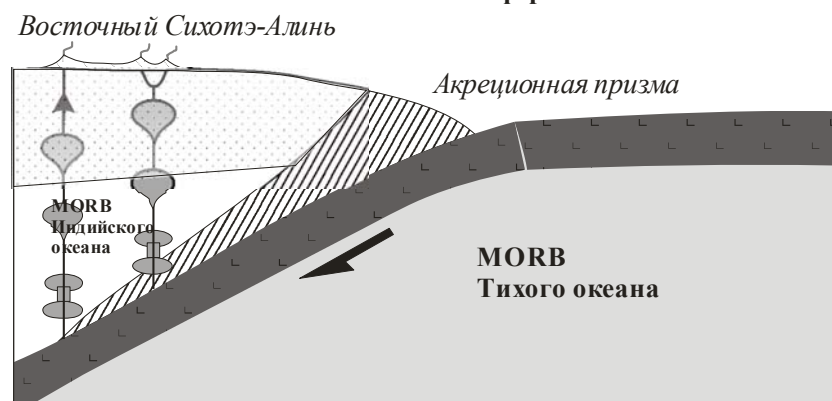
Иная картина наблюдается для низкокальциевых вулканитов. Эти породы, с устойчиво более низкими отношениями $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, смещены в область низко-Nd тренда, свидетельствующего о вовлечении в магмогенезис EM I мантии. Природа последней в Восточной Евразии до сих пор является предметом дискуссии [например Flower et al., 1998]. Ключевыми для решения этого вопроса являются температуры и давления генерации первичных магм. Расчет этих параметров, с использованием экспериментально откалиброванного геобарометра [Lee et al., 2009], свидетельствует о близости познекайнозойских вулканитов Восточного Сихотэ-Алиня к базальтам зон растяжения Североамериканских Кордильер [Lee et al., 2009] и Вьетнама [Flower et al., 1998]. Участие в магмогенезисе платобазальтов континентальной астеносферы с EM I изотопными характеристиками указывает на смену направлений мантийных потоков, вероятно, связанной с блокирующим влиянием вновь сформированной восточной зоны субдукции (рис. 1).



Поздний миоцен-плиоцен
внутриплитный вулканизм



Эоцен-олигоцен-ранний миоцен
режим скольжения
литосферных плит



Позний мел
субдукционный режим

Рис. 1. Модель развития Восточного Сихотэ-Алиня

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-05-00180-а, проектов ДВО № 12-1-0-08-025 и № 09-2-СО-08-002

Литература

Валуи Г.А. Гранитообразование в зоне перехода континент-океан по данным Sm-Nd-Sr-O изотопии // Геологические процессы в зонах субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит (материалы Всероссийской конференции с международным участием, Владивосток, 20-23 сентября 2011 г.). Владивосток: Дальнаука, 2011. с. 181-183.

Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. Тектоника литосферных плит территории СССР, Т.2. – М.: Недра, 1990. – 327 с.

Мартынов Ю.А. Геохимия базальтов активных континентальных окраин и зрелых островных дуг на примере северо-западной Пацифики. – Владивосток: Дальнаука, 1999. – 215 с.

Мартынов Ю.А., Чащин А.А., Рассказов С.В., Саранина Е.В., Позднемиоценовый базальтовый вулканизм Юга Дальнего Востока России как индикатор гетерогенности литосферной мантии в зоне перехода континент-океан // Петрология. 2002. Т. 10, № 2. С. 189-209.

Мартынов Ю.А., Чащин А.А., Симаненко В.П., Мартынов А.Ю. Маастрихт-датская андезитовая серия Восточного Сихотэ-Алиня: минералогия, геохимия и вопросы петрогенезиса // Петрология. 2007. Т. 15. №3. с. 282-303.

Ханчук А.И. Геологическое строение и развитие континентального обрамления северо-запада Тихого океана. Автореф. дис. ... доктора геол.-мин. наук. Москва, 1993. – 31с.

Ханчук А.И. Рудные месторождения континентальных окраин. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 276 с.

Ханчук А.И. Тектоника и магматизм палеотрансформных континентальных окраин калифорнийского типа на Востоке России. /Общие вопросы тектоники. Тектоника России. Материалы XXXIII Тектонического совещания. М.: ГЕОС. 2000. С. 544-547.

Ханчук А.И., Голозубов В.В., Мартынов Ю.А., Симаненко В.П. Раннемеловая и палеогеновая трансформные континентальные окраины (калифорнийский тип) Дальнего Востока России / Тектоника Азии. – М.: ГЕОС. 1997. С. 240-243.

Ханчук А.И. Мартынов Ю.А. Тектоника и магматизм границ скопления океанических и континентальных литосферных плит // Геологические процессы в зонах субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит (материалы Всероссийской конференции с международным участием, Владивосток, 20-23 сентября 2011 г.). Владивосток: Дальнаука. 2011. С. 45-49.

Flower M., Tamaki K., Hoang N. Mantle extrusion: a model for dispersed volcanism and DUPAL-like asthenosphere in East Asia and the Western Pacific // Mantle Dynamics and plate interactions in East Asia. American Geophysical Union, Geodynamics series V. 27 (Flower M.F., Chung S-L., Lo C-H., Lee T-Y. eds). Washington, D.C. 1998. P. 67-89.

Lee C-T.A., Luff P., Plank T., Dalton H., Leeman W.P. Constraints on the depths and temperatures of basaltic magma generation on Earth and other terrestrial planets using new thermobarometers for mafic magmas // Earth and Planetary Science Letters. 2009. V. 279. P. 20-33.

Otofujii Y., Matsuda T., Nohda S. Opening mode of the Japan Sea inferred from the paleomagnetism of the Japan arc // Nature. 1985. V. 317. P. 603-604.

Tapponnier P., Peltzer G., Armijo R. On the mechanics of the collision between India and Asia // Collision tectonics, Geological Society Special Publication (Coward m.P., Ries A.C. eds) London. 1986. P. 115-157.

ГЕОДИНАМИКА НАЧАЛЬНОГО ЭТАПА ФОРМИРОВАНИЯ АЛЕУТСКОЙ ОСТРОВОДУЖНОЙ СИСТЕМЫ

Чехович В.Д., Сухов А.Н., Шеремет О.Г.

Геологический институт РАН, г. Москва, e-mail: vadim@ilran.ru

Изучение геодинамики тихоокеанских островных дуг является одной из приоритетных задач геологической науки. В настоящее время подавляющим большинством исследователей принимается, что геодинамическая природа существующих островных дуг связана с поглощением океанической коры. Многочисленные публикации касаются различных аспектов геодинамики островных дуг на западе и северо-западе Тихого океана. Наиболее часто они посвящены следующим проблемам: а) причинам и способам заложения (инициации) островных дуг, б) формированию задуговых бассейнов (back-arc basins), в) образованию остаточных (ремнантных) островных дуг. При изучении длительного развития обширных областей активных окраин континентов, ограниченных от океана островными дугами, возникает необходимость выделения такого понятия как *островодужная система* [Karig, 1974]. Это понятие включает в себя действующую островную дугу и внутренние структуры окраинных морей различной генетической природы (ремнантные дуги, междуговые бассейны, тектонические сооружения на коре окраинного моря). На западе и северо-западе Тихого океана привлекает к себе внимание существование островных дуг, одна из которых (Идзу-Бонин-Марианская) ориентирована вдоль окраины Евразии, а другая (Алеутская) «соединяет» Североамериканский и Евроазиатский континенты. Эти островные дуги являются тихоокеанскими границами, как соответствующих островодужных систем, так и выделяемых малых литосферных плит – Филиппинской и Берингия [Ландер и др. 1994; Fassena et al., 2009]. Идзу-Бонин-Марианская островодужная система изучена относительно хорошо. Для нее разработана геодинамическая модель формирования, основой которой является работа Д.Карига. Алеутская островодужная система изучена слабее, однако уже давно сложилось мнение о том, что Алеутская островная дуга отгородила от Тихого океана часть океанической плиты [Cooper et al. 1987]. Однако вопрос о том, что определило форму границы, отделившей часть океанической плиты, и каким образом закладывалась зона поглощения, вообще не ставился, а происхождение внутренних структур окраинного моря оставалось дискуссионной проблемой. Анализ геодинамических событий, приведших к формированию Алеутской островодужной системы, позволяет предложить для этого процесса не противоречивую модель и сравнить ее с Идзу-Бонин-Марианской, принципиальный характер устройства которой приводится ниже.

Идзу-Бонин-Марианская островодужная система, ориентированная в субмеридиональном направлении, расположена на западе Тихого океана между 8° и 32° с.ш. От активной континентальной окраины юго-восточной Азии она отделена глубоководными желобами Рюкю и Минданао, а от Тихого океана – Идзу-Бонин-Марианским глубоководным желобом. В состав этой системы входят (с запада на восток): *Западно-Филиппинский окраинный бассейн*, сформированный в палеогене в результате тыловодужного спрединга и обладающий «индоокеанскими» изотопными характеристиками [Deschamp, Lallemand, 2002], *подводный хребет Кюсю-Палау*, представляющий собой позднеэоцен-раннеолигоценовую островную дугу, позднеолигоцен-раннемиоценовый междуговой *бассейн Паресе-Вела*, возникший в результате раскола дуги Кюсю-Палау 29-26 млн лет тому назад, *Западно-Марианский хребет*, являющийся миоценовой ремнантной дугой, плиоцен-современные междуговые структуры *Марианского бассейна* и *трога Нисиносима* и, наконец, *Идзу-Бонин-Марианская современная вулканическая островная дуга*. Принципиальная модель формирования Идзу-Бонин-Марианской островодужной системы состоит в том, что при повороте Пацифики происходит подвиг океанической плиты **вдоль трансформного разлома**, что приводит к образованию островной дуги. Затем при расколе надсубдукционной структуры формируются ремнантные и активные дуги с разделяющими их междуговыми

бассейнами, т.е. островодужная система расширяется в сторону Тихого океана вместе с откатом глубоководного желоба (trench roll back) [Faccenna et al., 2009]. Таким образом, сущность этой модели определяется *только геодинамикой океанических плит*.

Алеутская островодужная система включает в себя Алеутскую островную дугу, меловую Алеутскую и кайнозойскую Командорскую океанические котловины, разделяющую эти котловины палеогеновое тектоническое сооружение подводного хребта Ширшова и палеогеновую островную дугу подводного хребта Бауэрса. Алеутская меловая океаническая котловина не отделена от Берингоморского континентального шельфа границей, которая могла бы рассматриваться как межплитная. Аналогичное соотношение со складчатым обрамлением характерно для Командорской кайнозойской океанической котловины. Таким образом, Алеутская островодужная система, в противоположность Идзу-Бонин-Марианской, имеет межплитную границу лишь с Тихоокеанской плитой. Выделяемая многими авторами малая литосферная плита Берингия, с границами по зонам сейсмичности внутри складчатого обрамления океанических котловин Берингова моря, естественно охватывает и Алеутскую островодужную систему [Ландер и др., 1994].

Большинство исследователей связывает заложение Алеутской дуги [Cooper et al., 1987] с поворотом океанической плиты Пацифики с север-северо-западного направления на северо-западное. Это событие произошло 50-47 млн лет тому назад. До возникновения Алеутской дуги поглощение океанической плиты происходило непосредственно под Северо-Американский континент (юго-западную Аляску и Берингоморский шельф) [Cooper et al., 1987]. Общее направление сопровождавшего эту зону поглощения глубоководного желоба имело вид широкой дуги, выпуклой к югу, экстремальной южной точкой которой было западное окончание Аляскинского полуострова. В противоположность обстоятельствам, способствовавшим заложению первичной зоны субдукции в Идзу-Бонин-Марианской островодужной системе, где ее ориентировка была предопределена трансформным разломом, для Алеутской дуги не известно структур, которые могли бы способствовать образованию ее современного дугообразного очертания. С простейших позиций возникает вопрос, почему при повороте океанической плиты не возник трансформный разлом вдоль границы Берингоморского шельфа с океанической плитой. По физическим параметрам такой вариант оказывался бы наименее энергетически затратным по сравнению с заложением новой зоны субдукции, которая должна была вспарывать ненарушенную океаническую плиту. Второй вопрос касается вероятности одновременного заложения Алеутского глубоководного желоба на всем его современном протяжении. Это предположение сталкивается с проблемой генезиса Командорской впадины. Начало ее раскрытия относится к миоцену (25-22 млн лет) [Baranov et al., 1991]. Распространенное прежде представление о тыловодужной природе Командорской котловины [Scholl, 2007] не согласуется с новыми данными по хребту Ширшова [Сухов и др., 2011]. В связи с этим, приемлемой моделью раскрытия впадины становится возникновение режима транстенсии при переходе от косой субдукции к трансформному скольжению, что приводит к появлению спредингового «окна». Этот момент может считаться началом раскрытия Командорского бассейна [Yogodzinskiy et al., 1993]. В этом случае, если предполагать одновременное (50-47 млн лет тому назад) формирование Алеутского желоба на всем его протяжении, то режим транстенсии должен был возникнуть в это же время, что противоречит имеющимся данным. Островная гряда Алеутской дуги формируется при косой субдукции Тихоокеанской плиты, а косая субдукция вызывает растяжение островной гряды, которое за 43 млн лет, согласно расчетам, могло максимально составить 1200 км [Ave Lallemand, 1996]. Особое внимание обращало на себя положение Командорских островов вдоль трансформной границы, где известны эоценовые надсубдукционные вулканы [Layer et al., 2007]. Ясно, что при таких условиях в эоцене надсубдукционного вулканизма в пределах Командорского блока возникнуть не могло. По данным палеомагнитных исследований в позднем эоцене Командорские острова находились на широте 53°, что в современной структуре отвечает центральной части Алеутской дуги [Minyuk, Stone, 2009]. Принимая подобную

реконструкцию, появление эоценовых надсубдукционных вулканитов на Командорских островах становится объяснимым, также, как перемещение Командорского блока по сдвигу [Чехович и др., 2012].

Поиски ответа на вопрос относительно характера инициации Алеутской зоны субдукции приводят к анализу результатов встречного движения Северо-Американской и Тихоокеанской плит, которое до поворота Пацифики компенсировалось ее поглощением под Берингоморским шельфом. Первичная обусловленность направления новой зоны субдукции океанической плиты на востоке придавалась юго-западной ориентировкой континентального склона западной Аляски и Аляскинского полуострова, поскольку этот континентальный склон и до поворота Пацифики служил границей верхней плиты (сектор А, рис.1). Расчеты показывают, что дугообразная форма ориентировки возникавшей Алеутской зоны поглощения определялась взаимодействием векторов встречного перемещения плит Северо-Американской (2 см/год) и Тихоокеанской (6 см/год) в каждой отдельной точке (сектор В). Возникновение в эоцене зоны субдукции под дугу Бауэрса частично компенсировало встречное перемещение Северо-Американской плиты, в результате чего происходит сближение вектора взаимодействия с направлением перемещения Тихоокеанской плиты (сектор С). Поскольку на западе рассматриваемой области скорость движения Евразии по сравнению с перемещением Северной Америки была существенно меньшей, а тектоническое скупивание в хребте Ширшова блокировало юго-западное перемещение коры, возникли условия для сдвигового, менее энергетически затратного процесса. В результате по сформированному трансформному разлому Кроноцкий террейн и Командорский блок переместились вместе с Тихоокеанской плитой до их современного положения (сектор D).

Основным выводом проведенного анализа является принципиальная обусловленность заложения и развития *межконтинентальной* Алеутской системы *сложной геодинамикой океанических и континентальных плит*, в то время, как эволюция Идзу-Бонин-Марианской *окраинной* островодужной системы связана только с *геодинамикой океанических плит*.

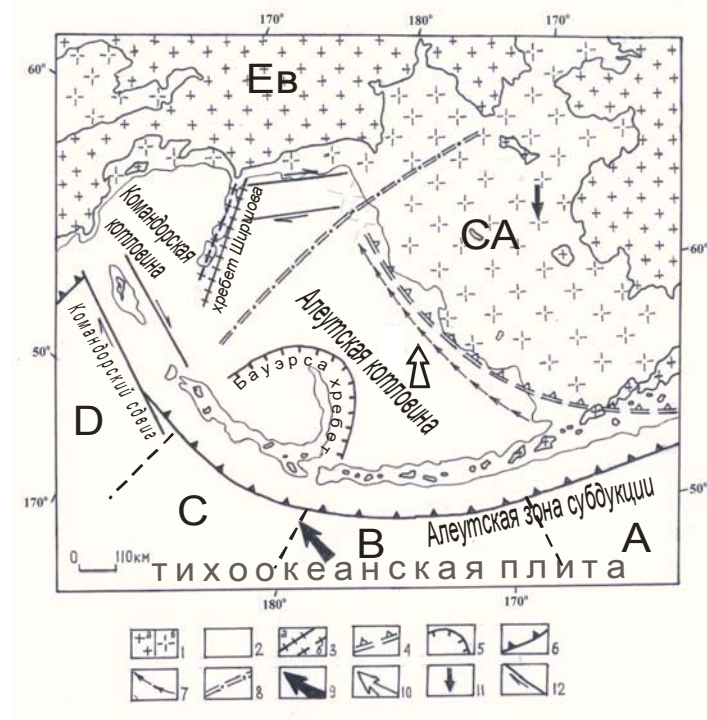


Рис.1. Схема строения Алеутской островодужной системы с палеотектоническими элементами 1 – области континентальной коры на суше (а) и в акватории (б); 2 – области с океанической корой; 3 – надвиговое сооружение хребта Ширшова; 4 – поздне меловая-раннепалеогеновая зона субдукции; 5 – палеогеновая зона субдукции хребта Бауэрса; 6 – Алеутская зона субдукции; 7 – возможное направление предполагаемой малоэнергетической палеогеновой литосферной границы; 8 – палеогеновая зона растяжения в Беринговом море; 9 – современное направление перемещения Тихоокеанской плиты; 10 – направление перемещения Тихоокеанской плиты в позднем мелу-раннем палеогене; 11 – направление перемещения Северо-Американской плиты; 12 – сдвиги.

Литература

- Ландер А.В., Букчин Б.Г., Дрознин Д.В., Кирюшин А.В. Геодинамика и прогноз землетрясений. Вычислительная сейсмология. Вып. 26. – М.: Наука. 1994. С. 103-122.
- Сухов А.Н., Чехович В.Д., Пресняков С.Л., Лепехина Е.Н., Ландер А.В. Возраст фундамента подводного хребта Ширшова (Берингово море) по результатам исследования цирконов методом U-Pb SHRIMP // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439. №. 2. С. 233-239.
- Чехович В.Д. Сухов А.Н., Шеремет О.Г., Кононов М.В. Кайнозойская геодинамика Беринговоморского региона // Геотектоника. 2012. №3. С. 47-69.
- Ave Lallemand H.G. Displacement partitioning and arc-parallel extension in the Aleutian volcanic island arc // Tectonophysics. 1996. V. 256. P. 279-293.
- Baranov B.V., Seliverstov N.I., Murav'ev A.V., Muzurov E.L. The Komandorsky Basin as a product of spreading behind a transform plate boundary // Tectonophysics. 1991. V. 199. P. 237-269.
- Cooper A.K., Marlow M.S. and Scholl D.W. 1987: in D. W. Scholl, A. Grantz, and J. G. Vedder (editors), Geology and Resource Potential of the Continental Margin of Western North America and Adjacent Ocean Basins—Beaufort Sea to Baja California: Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Earth Science Series, Houston, Texas, V. 6. P. 73-102.
- Deschamp A., Lallemand S. The West Philippine Basin: An Eocene to early Oligocene back arc basin opened between two opposite subduction zones // Journ.Geophys.Res. 2002. V.107. № 2322. 24 PP.
- Faccenna C., Di Giuseppe E., Funiciello F., Lallemand S., van Hunen J. Control of seafloor aging on the migration of Izu-Bonin-Mariana trench // Earth Planet Sci.Lett. 2009. (288).P. 386-398
- Karig D.E. Evolution of Arc systems in the Western Pacific // Ann.Rev.Earth.Sci. 1974. V.2. P. 51-75.
- Layer P.W., Scholl D.W., Newberry R. Ages of Igneous Basement from Komandorsky Islands, Far Western Aleutian Ridge // EOS Trans. AGU. 2007. V. 88 (52). Fall Meet. Suppl. Abstract. P. 54-52.
- Minyuk P.S., Stone D.B. Paleomagnetic determination of paleolatitude and rotation of Bering Island (Komandorsky Islands) Russia: comparison with rotations in the Aleutian Islands and Kamchatka // Stephan Muller Spes. Publ. 2009. Ser. 4. P. 329-334.
- Scholl D.W. Viewing the Tectonic Evolution of the Kamchatka-Aleutian (KAT) Connection with an Alaska Crust Extrusion Perspective // Volcanism and Subduction The Kamchatka Region. Geophysical Monograph Series. 2007. V. 172. P. 3-35.
- Yogodzinski G. M., Rubinstone J. I., Kay S. M., Kay R. W. Magmatic and tectonic development of the western Aleutians: an oceanic arc in a strike-slip environment // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. № 7. P. 11807-1183.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПЛЮМОВОГО МАГМАТИЗМА (МОДЕЛЬ ГОРЯЧЕЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ АККРЕЦИИ ЗЕМЛИ)

Шкодзинский В.С.

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, г. Якутск,
e-mail: shkodzinskiy@diamond.ysn.ru*

В настоящее время общепризнанна ведущая роль мантийных плюмов в формировании магматических и рудных провинций. Однако причина подъема плюмов и механизм образования в них магм во многом остаются неясными. В соответствии с господствующей в геологии гипотезой холодной гомогенной аккреции обычно предполагается, что при формировании Земли силикаты и железо выпадали одновременно. В дальнейшем они разделились в земных недрах под влиянием большой разницы в удельном весе и образовали силикатную мантию и железное ядро. Но в этом случае непонятна причина возникновения мантийной конвекции, так как силикатное вещество и железо первоначально были смешаны и поэтому имели одинаковую температуру. После их гравитационного разделения возникшее железное ядро должно было бы постепенно становиться холоднее мантии, так как содержание радиоактивных элементов в нем, судя по составу железных метеоритов, в сотни-тысячи раз меньше, чем в силикатной мантии. Поэтому оно практически не разогревалось в результате распада этих элементов и не могло подогреть мантию. Следовательно, интенсивная тепловая конвекция в ней не могла бы возникнуть.

В соответствии с гипотезой холодной аккреции предполагается, что первичное пиролитовое по составу силикатное вещество Земли никогда не находилось в состоянии расплава и поэтому не подвергалось процессам магматического фракционирования. В этом случае для возникновения магм необходимо предполагать отделение выплавки в слабо подплавленных пиролитах. Однако вязкость мантии исключительно велика – порядка 10^{20} - 10^{24} пуаз. В этих условиях за всю историю Земли выплавки способны всплыть на первые миллиметры и их перемещение не может привести к магнообразованию [Шкодзинский, 2003]. Это подтверждается автохтонностью анатектического жильного материала в мигматитах даже при содержании его 30-40% [Шкодзинский, 1985] и разделением подплавленного перидотита на расплав и твердые фазы в экспериментах лишь при содержании расплава более 40 % после разрушения в нем кристаллического каркаса [Arndt, 1977]. При образовании магм в процессе частичного плавления сначала формировались бы богатые расплавофильными компонентами выплавки, затем все более бедные ими, то есть возникала бы антидромная последовательность магматизма. Однако в природе всегда резко преобладает гомодромная последовательность.

При образовании магм путем частичного плавления трудно объяснить пространственную дискретность распространения магматизма. Обычно предполагается, что образование каждого крупного магматического района связано с существованием самостоятельного относительно небольшого плюма (миниплюма), поднимающегося от границы с ядром. Однако данные сейсмической томографии не подтверждают их присутствие даже в океанических областях активного современного магматизма [Su et al., 1994]. Они показывают лишь существование обширных (тысячи километров) областей всплывающего разогретого вещества (мегаплюмов), вызывающих перемещения литосферных плит и высокую современную тектоническую активность Земли. Кроме того, для всплывания узких струй мантийного вещества необходима очень высокая его температура, что не согласуется с отсутствием аномально высокотемпературных магматических пород над предполагаемыми участками их подъема.

В связи с нерешенностью многих вопросов происхождения мантийной конвекции и обусловленного ею магматизма некоторые исследователи стали отрицать существование мантийных плюмов и за рубежом происходит дискуссия на тему «Существуют ли мантийные плюмы?» [Иванов, 2006]. Однако концепция мантийных плюмов настолько

хорошо согласуется с региональными геологическими данными, что следует искать другую причину возникших затруднений. И эта причина давно очевидна. Ею является ошибочность гипотезы холодной гомогенной аккреции Земли, на основе которой до сих пор решаются генетические проблемы петрологии.

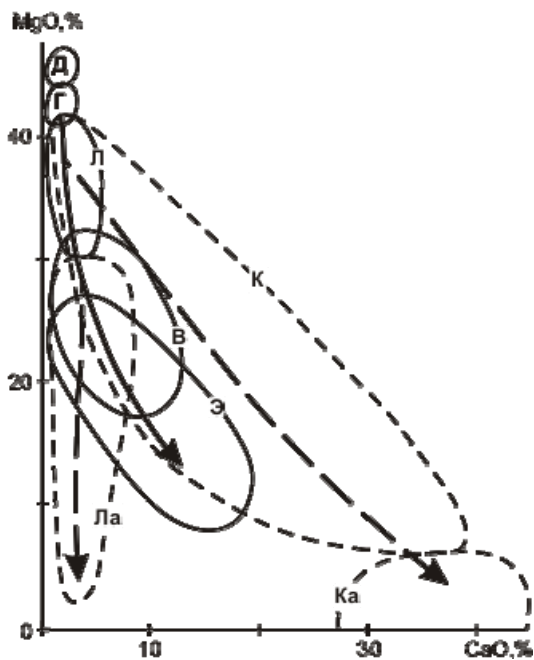


Рис. 1. Соотношение MgO – CaO в породах. Поля состава ксенолитов: В – верлитовых и вебстеритовых; Г – гарцбургитовых; Д – дунитовых; Л – лерцолитовых; Э – эклогитовых. Поля состава магматических пород: К – кимберлитов; Ка – карбонатитов; Ла – лампроитов. Стрелки – эволюция состава кумулатов (сплошная) и остаточных расплавов (пунктир). Использованы опубликованные данные.

Крупнейшим достижением планетологии последних десятилетий является получение убедительных доказательств горячей аккреции Луны и планет земной группы и существования на ранних этапах их эволюции глобальных океанов магмы глубиной во многие сотни километров. Обзор этих данных приведен в работе [Шкодзинский, 2003]. Ярким доказательством существования такого океана на Земле является положение составов мантийных ксенолитов в кимберлитах, а также карбонатитов, кимберлитов и лампроитов, вдоль трендов магматического фракционирования (рис. 1), как в расслоенных мафических интрузиях. Средние изотопные возраста этих пород и включений в алмазах, а также температуры их кристаллизации образуют тренды, полностью соответствующие последовательности этого фракционирования (рис. 2). Это подтверждает планетологические данные о горячей аккреции нашей планеты.

Еще в 1967 г. Харрис и Тозер [Harris, Tozer, 1967] показали, что скорость объединения намагниченных в магнитном поле Солнца железных частиц была в двадцать тысяч раз выше скорости их слипания под воздействием гравитационного притяжения. Поэтому первыми под влиянием магнитных сил очень быстро объединялись железные частицы после остывания в протопланетном диске ниже температуры Кюри (1043К), при которой железо приобретает способность намагничиваться. Это полностью подтверждается очень низким содержанием в главных типах железных метеоритов примеси элементов с низкой температурой конденсации, что свидетельствует о формировании их родительских тел диаметром в сотни километров при высокой температуре диска (порядка 1000К, то есть сразу после достижения

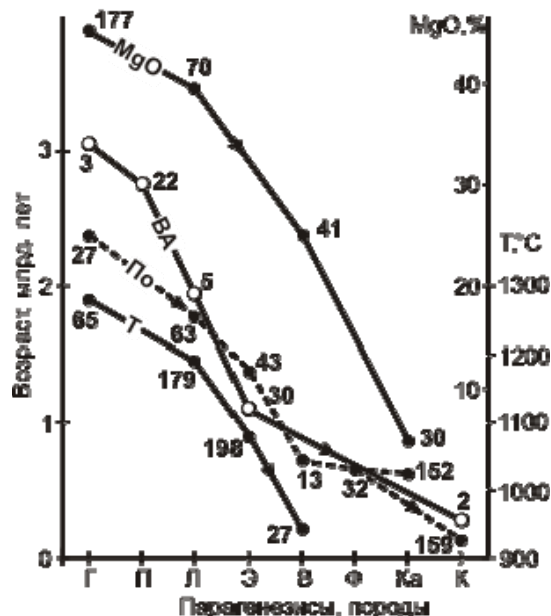


Рис. 2. Средние изотопные возраста различных пород из ксенолитов в кимберлитах (линия По), включений в алмазах (линия ВА), средняя температура образования при 50 кб (линия Т) и среднее содержание MgO (линия MgO) в породах. Состав пород и включений в алмазах: Г – гарцбургитовый; П – перидотитовый нерасчлененный; Л – лерцолитовый; Э – эклогитовый; В – верлитовый и вебстеритовый. Ф – флогопитсодержащие породы; Ка – карбонатиты; К – кимберлиты. Числа у точек – количество использованных определений. Использованы опубликованные данные.

температуры Кюри для железа) [Шкодзинский, 2003].

По современным изотопным Hf–W данным [Kleine et al., 2009] родоначальное для метеоритов тело расплавленного железа сформировалось примерно 4567 млн лет назад. Солнце имеет возраст 4567.5 млн лет [Галимов, 2011], то есть аккреция железа произошла всего лишь через полмиллиона лет после возникновения Солнца. Это полностью подтверждает раннюю аккрецию железа в протопланетном диске под влиянием магнитных сил и противоречит предполагаемому в гипотезе холодной аккреции позднему образованию земного ядра в результате гравитационной дифференциации земных недр.

На основании таких данных ряд исследователей [Войткевич, 1983; Шкодзинский, 2003 и др.] пришли к заключению, что железные ядра планет земной группы сформировались раньше силикатных мантий и, следовательно, аккреция была гетерогенной. К такому же выводу на основании космохимических данных пришло большинство участников конференции по происхождению земного ядра в Германии в 1994 г.

Возникший в результате выделения энергии соударений импактный разогрев при формировании ядра путем объединения крупных тел железа был на несколько порядков больше, чем при последующей медленной аккреции сантиметровых–метровых силикатных частиц и формировании мантии, так как при слипании крупных тел резко уменьшалась доля импактного тепловыделения, расходованная на излучение. Поэтому земное ядро изначально было намного горячее мантии. Это полностью подтверждается существованием по геофизическим данным скачка температуры в 700-3000K [Bucowinski, 1999] при переходе от мантии к ядру. Очевидно, что намного более высокая температура земного ядра по сравнению с мантией полностью объясняет существование в ней интенсивной термальной конвекции.

Таким образом, аккреция при образовании Земли была горячей и гетерогенной. Первым сформировалось ее горячее железное ядро в результате быстрого слипания железных конденсатов протопланетного диска под влиянием главным образом магнитных сил. Затем под воздействием значительного гравитационного поля ядра притягивались силикатные частицы, которые плавилась в результате импактного тепловыделения и сформировали глобальный океан магмы. По мере аккреции его нижние части кристаллизовались под влиянием роста давления новообразованных верхних. Осаждавшиеся кристаллы сформировали ультраосновные кумулаты нижней мантии. Из захороненных среди них расплавов после их компрессионного затвердевания возникли эклогиты. Всплывавшие остаточные расплавы обогащали океан расплавофильными компонентами. После прекращения аккреции из богатой кремнекислотой верхней части океана сформировалось большинство пород континентальной кристаллической коры, а из средней и нижней части – породы верхней мантии древних платформ. Из ранних малоглубинных остаточных расплавов возникли характерные для платформ древние гранитоиды, из поздних – карбонатиты и кимберлиты.

При горячем образовании Земли возникшая в процессе синаккреционного фракционирования нижняя и средняя мантия состоит из двух главных типов пород – из различных ультраосновных кумулатов и из эклогитов, образовавшихся в результате компрессионного затвердевания расплавов. Эти расплавы имели в основном толеитовый состав, поскольку давление при придонном фракционировании раннего магматического океана было небольшим (менее 5 кбар) вследствие относительно небольшой его глубины и пониженной еще силы тяжести на растущей Земле. Огромные тела (до многих тысяч км³) толеитовых по составу эклогитов формировались в возникавших импактных углублениях на дне океана при падении особенно крупных планетезималей. Заполнявший их расплав почти мгновенно компрессионно затвердевал, поскольку оказывался при давлении выше солидуса.

При всплывании нижнемантийного вещества, подогретого первично более горячим ядром, в первую очередь должны были плавиться эклогиты под влиянием огромной декомпрессии, а не ультраосновные кумулаты, как обычно предполагается, поскольку температура плавления основных пород на 150-200°C ниже, чем ультраосновных. Вследствие

огромного размера некоторых тел эколгитов в синаккреционной мантии объем сформировавшихся в результате их быстрого декомпрессионного плавления магм мог быть колоссальным. При таком происхождении магм отсутствовали очень длительные процессы обособления и аккумуляции выплавок, которые предполагаются в гипотезе выплавления. Это объясняет очень быстрое образование огромного объема траппов и других основных пород в областях подъема плюмов.

В основном толеитовый состав эколгитов в нижней мантии и их декомпрессионное переплавление при подъеме объясняют исключительно широкое распространение толеитов в самых различных геодинамических обстановках. Они в массовом количестве образуются и в океанах с тонкой литосферой и на древних платформах, где мощность литосферы может достигать нескольких сотен километров и температура на глубине, необходимая для выплавления толеитов (20-40 км), в 2-3 раза ниже начала плавления. Толеитовый состав магм обусловлен низким давлением при формировании вещества эколгитов в период аккреции Земли и не связан с геодинамической обстановкой при внедрении магм. Однако характер последующего фракционирования возникших толеитовых магматических очагов в астеносфере и магматических камер в земной коре определялся глубиной их залегания и давлением в них. Это объясняет широкие вариации состава поздних дифференциатов толеитовых магм – от щелочно-базальтовых глубинных до гранитных малоглубинных.

Длительный подъем расплавов из одних и тех же крупных толеитовых магматических очагов в астеносфере должен был приводить к возникновению магмопотоков. Существованием их, а не миниплюмов, должна быть обусловлена пространственная дискретность магматизма в областях подъема мегаплюмов и закономерное однонаправленное омоложение возраста в цепочках магматических тел, возникавших в плитах, которые перемещались над магмопотоками. Существование таких магмопотоков объясняет главные особенности состава и распространения магматических пород в областях всплывания нижнемантийного вещества. Оно не требует предположения возникновения необъяснимо высокотемпературных миниплюмов, таинственным образом «прожигающих» мантию и земную кору.

Литература

- Войткевич Г.В. Происхождение и химическая эволюция Земли. - М.: Наука, 1983. - 168 с.
- Галимов Э.М. Образование Луны и Земли из общего суперпланетного газово-пылевого сгущения // Геохимия. 2011. №6. С. 563-580.
- Иванов А.В. Обойдет ли Россию «великий спор о плюмах»? // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 3. С. 417-420.
- Шкодзинский В.С. Фазовая эволюция магм и петрогенезис. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
- Шкодзинский В.С. Проблемы глобальной петрологии. – Якутск: Сахаполиграфиздат, 2003. – 240 с.
- Arndt N.T. The separation of magmas from partially molten peridotite // Carnegie Inst. Wash. Yearb. 1977. V. 76. P. 424-428.
- Bukowinskii M.S.T. Taking the core temperature // Nature. 1999. № 6752. P. 432-433.
- Harris P.G., Tozer D.C. Fractionation of iron in the Solar system // Nature. 1967. V. 215. № 5109. P. 1449-1451.
- Kleine T., Touboul M., Bourdon B. et al. Hf-W chronology of the accretion and early evolution of terrestrial planets // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. V. 73. № 17. P. 5150-5188.
- Su W.J., Woodward R., and Dziewonski A. M. Degree-12 model of shear velocity heterogeneity in the mantle // J. Geophys. Res., 1994. V. 99. P. 6945-6980.

ГЕОДИНАМИКА И ПЕТРОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ ПРЕДОСТРОВОДУЖНЫХ ОФИОЛИТОВЫ ДИАПИРОВ

Юркова¹ Р.М., Воронин² Б.И.

*Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва,
e-mail: bivrmrzb@mtu-net.ru*

Обсуждение заявленной темы основано на материалах изучения всех комплексов офиолитов во фронтальных частях островных палеодуг в пределах северо-западной активной континентальной окраины Тихого океана: Сахалин, Камчатка, Корякский хребет, хребет Ширшова, остров Карагинский, Охотское море. Рассмотрены различные геодинамические типы палеодуг: 1) зрелая приматериковая (п-ов Мамет на Камчатке, готерив-баррем); 2) развитая приокеаническая (хр. Кумроч на Камчатке, кампан-палеоцен); 3) примитивная приокеаническая (Восточный Сахалин, альб-сантон, п-ов Карагинский, маастрихт-палеоцен).

Формирование офиолитового диапира связано с мантийной серпентинизацией дунит-гарцбургитовых ультрабазитов в восстановительных условиях в результате образования анионов (ОН) за счёт окиси углерода и водорода при участии никелиевого катализатора по схеме: $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 4\text{CO} + 12\text{H}_2 \xleftarrow{\text{Ni}} \text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 4\text{CH}_4$. Образование антигорита в условиях мантийной серпентинизации на глубинах 40-50 км подтверждено экспериментальными, термодинамическими данными ($T=450-600^\circ\text{C}$, $P=13-16$ кбар), характеристиками изотопного состава водорода и кислорода и расчётами баланса вещества [Юркова, 2002]. Термобарические условия мантийной серпентинизации совпадают с данными, транслируемыми субокеанической геотермой [Рингвуд, Мак-Грегор, Бойд, 1968]. В мантийном антигорите установлены высокие содержания водорода и метана (230-20 ммоль/кг. породы соответственно). Серпентинитовые слои литосферной мантии на глубинах 40-50 км по данным Г.Буалло [1985] характеризуются пониженными скоростями прохождения продольных сейсмических волн: 7.8-7.9 км/с вместо 8.1-8.2 км/с в выше- и нижележащих слоях. Подъём диапиров приурочен к области перехода примитивная островная дуга-желоб над сейсмофокальной зоной. Эта зона по данным Л.М.Балакиной [1987] представляет область дифференцированных, преимущественно субвертикальных перемещений литосферных масс. Область наиболее интенсивных движений такого рода в литосфере (опускание в тыловой части дуги и поднятие во фронтальной) располагается под островным склоном желоба, что приводит к подъёму слоев с мантийной сейсмической меткой (8.2 км/сек) и обеспечивает здесь наиболее высокую сейсмичность. На глубине 40-50 км. наблюдается резкое выполаживание зоны Заварицкого-Беньоффа, трассируемой очагами землетрясений [Буалло, 1985]. В этой области проявлены силы растяжения и скольжения и тем самым предопределён срыв верхних частей литосферной мантии с подъемом диапира или колонны диапиров флюидонасыщенных пластичных серпентинитов.

Диапировые внедрения серпентинизированных ультрабазитов во фронтальных частях островных дуг над сейсмофокальной зоной, с формированием слоев глубинного (25-30 км) биметасоматоза, подтверждаются исследователями для Марианской островодужной системы [Maekawa et al. 2001].

Диапировые внедрения офиолитов выходят на поверхность на полуострове Шмидта (Северный Сахалин) с образованием большой (1.5-2.0 км) воронки взрыва газов (ручей Тарычах). Судя по данным аэромагнитной и гравиметрической съёмок массив ультрабазитов п-ова Шмидта имеет, почти вертикальное залегание и уходит корнями до верхней мантии [Сычёв, 1966; Корнев, 1990]. Продолжение диапира или колонны диапиров в акватории Охотского моря фиксируется зонами интенсивных (2000 гамм) положительных магнитных аномалий. С магнитной аномалией совпадает гравитационная аномалия в редукции Буге интенсивностью 88 мкг [Сычёв, 1966]. Верхние границы магнитовозмущающих тел основного и ультраосновного состава залегают на глубинах до 10 км, что сопоставимо с глубинами дна глубоководных желобов, в частности Марианского, связанного с

примитивной островной дугой. Нижние границы магнитных аномалий фиксируются при пересчёте на высоту 30 км. Часть кромок уходит в верхнюю мантию.

Серпентинитовые диапиры в результате адиабатического всплывания разогретого пластичного глубинного вещества к поверхности, сопровождаемое декомпрессией и интенсивным плавлением при растяжении свода поднимающегося диапира, были последовательно пронизаны полициклическими разноглубинными магматическими комплексами в следующей последовательности.

1. Внедрение в псевдоморфно серпентинизированные ультрабазиты по дайкоподобным каналам ультраосновной магмы лерцолитового состава. В дунит-гарцбургитовых ультрабазитах продолжалась серпентинизация в восстановительных условиях. Со стадией серпентинизации гипербазитов Коряжского хребта, протекавшей при воздействии восстановительных флюидов, связано образование сплавов с платиноидами составов Fe-Ru-Os-Ir, Ni-Ru-Os-Ir, Pt-Cu-Ni-Fe, а также сульфидов и сульфоарсенидов платиноидов и большого комплекса самородных металлов (Ru, Os, Ir и др.) [Дистлер и др., 1986]. На контакте магматических тел с серпентинитами возникли высокотемпературные ($T=900^{\circ}\text{C}$) биметасоматические слои, состоящие из оливина, бронзита, диопсида.

2. Формирование полосчатой серии пород при полициклическом внедрении по дайкоподобным каналам основной (габброноритовой) магмы в лерцолитовые, верлитовые, аподунит-гарцбургитовые серпентинитовые полосы в условиях растяжения свода диапира. Предполагается динамическая кристаллизация магмы с образованием пироксенитов. Интервалы глубин от 20-30 до 10-12 км. Лерцолиты, чередующиеся с габброноритами, верлитами и пироксенитами, в полосчатом комплексе сложены энстатитом (% 88.0En; 10.5Fs; 1.5Wo) или низкожелезистым бронзитом (% 83.5En; 16.0Fs; 0.5Wo), диопсидом (% 46.0En; 3.0Fs; 51.0Wo) и оливином. Оливин в породах полосчатого комплекса отличается от оливинов дунит-гарцбургитового комплекса более высоким содержанием фаялитовой молекулы (16.5%). Хромшпинелиды в лерцолитах (и верлитах) представлены низкохромистыми высокоалюминиевыми разностями $(\text{Mg}_{0,67}\text{Fe}^{2+}\text{O}_{0,32})_{0,99}(\text{Al}_{1,61}\text{Cr}_{0,39})_{2,0}\text{O}_4$, отвечающими по составу плеонасту и плеонастцейлониту. Сходные по составу шпинель и энстатит содержатся в лерцолитах, драгированных в разломе Яп на продолжении Япского желоба [Геология dna..., 1980]. В этих условиях были сформированы разнотемпературные биметасоматические слои: 1) апогабброноритовые ($T=900^{\circ}\text{C}$), состоящие из бронзита, диопсида и паргаситовой роговой обманки; 2) аполерцолитовые ($T=550-700^{\circ}\text{C}$), для которых характерны диопсид, паргаситовая роговая обманка, андрадит, герцинит; 3) апосерпентинитовые, включающие лизардит, пентландит, хромшпинелид. Габбронориты, экранированные серпентинитами в субсолидусном состоянии, были перекристаллизованы в условиях гранулитовой метаморфической фации ($T=830-880^{\circ}\text{C}$). В результате возникли следующие ассоциации минералов: анортит, бронзит-гиперстен, диопсид-салит, магнетит. Экранирование серпентинитами способствовало сохранению в перекристаллизованных породах наиболее высоких содержаний европия (0.226 г/т) и относительно низких отношений изотопов стронция (0.70384), характерных для комплексов островных дуг. В зонах локально повышенных температур ($T=700-800^{\circ}\text{C}$) и давлений ($P>5$ кбар) полистадийно в условиях динамотермального метаморфизма были сформированы гранатовые амфиболиты и эклогитоподобные породы в виде полосовидных и линзовидных тел ориентированных субсогласно с полосчатостью.

Данные по исследованным офиолитовым ассоциациям показывают, что положительная аномалия европия (Рис. 1) связана с коровыми габброноритовыми магматическими и метаморфическими флюидами, которые участвовали в процессах высокотемпературного (700°C) преобразования (оливинизации) уже серпентинизированных ультрабазитов на глубине 30-20 км в условиях подъёма офиолитового диапира.

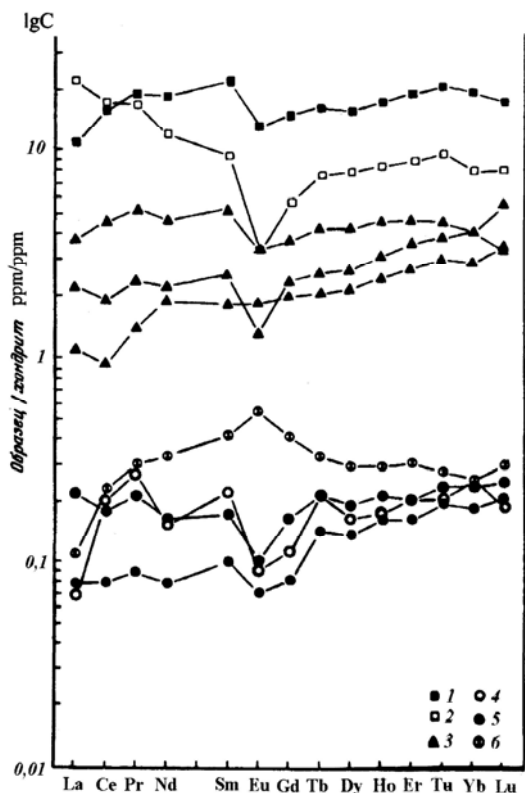


Рис. 1. Распределение содержаний РЭЗ (г/т) в породах офиолитовой ассоциации (по данным А.А.Пейве, 1984). Породы: 1 – базальт, 2 – кератофир, 3 – габбронорит, 4 – гарцбургит, 5 – дуниты, 6 – регенерированный дунит.

3. Формирование силлово-дайкового комплекса (комплекс параллельных даек островодужного типа) в условиях рассредоточенных и разноглубинных растяжений свода диапира. Рассеянные серии полудак пересекали бортовые участки поднятия, в том числе протрузии серпентинированных ультрабазитов. Глубины до 5 км. Именно в этот период сформированы апогаббровые и аподиабазовые термальные и динамотермальные амфиболиты ($T=550-700^{\circ}\text{C}$, $P>5$ кбар) и основная часть родингитов. Габбронориты подверглись наложенным зеленокаменным изменениям и окварцеванию с образованием метасоматических плагиогранитов, а ультрабазиты полосчатой серии – наложенной гидрогермально-метасоматической серпентинизации и хлоритизации. В контактово-реакционных

слоях серпентинитов с полудайками, интродуцированными альбититами и плагиогранитами, сформировалась золоторудная минерализация [Юркова, Воронин, 2008].

4. Формирование спилит-кератофирового вулcano-плутонического комплекса в непостоянной во времени и пространстве геодинамической обстановке при сочетании условий растяжения и блоковых подвижек в связи со взбросо-сбросовыми и сдвиговыми нарушениями, с тенденцией образования поднятия. Основные породы, в том числе из пакетов дайка в дайке, имеют бонинитовую петро- и геохимическую специализацию [Юркова, Воронин, 2006]. Появление кислых магм увязывается с преобразованием основной магмы флюидами (метамагматизм). При формировании кислого расплава флюиды служили источником кремнезема и щелочей, вероятно в форме элементоорганических соединений. В поздне- и послемагматические стадии флюиды способствовали перераспределению петрогенных и рассеянных элементов (Si, K, Cr, Ni, V и др.) как внутри интрузивных тел, так и во вмещающих породах, что привело, в частности, к образованию гибридных пород, метасоматических плагиогранитов, альбитовых амфиболитов и пропилитов с вкрапленными железо-медными с хромом сульфидными рудами $0,95\text{CuFeS}_2, 10\text{CrS}$.

Установлено, что между породными ассоциациями контрастной вулcanoплутонической серии и дайковым комплексом существует пространственная и генетическая связь. Генетическая связь определяется тем, что в вулканической толще, надстраивающей дайковый комплекс, присутствуют пакеты полудак и дайки диабазов, характерные для дайкового комплекса. Они служили подводными каналами для расплава при формировании лав основного состава. Автомагматическое брекчирование основных лав, формирование гиалокластитов можно предполагать в результате обогащения флюидами конечных порций расплава, поднимающегося по дайковым каналам.

Спилитизация оценивается как растянутый во времени процесс, который начинается в позднемагматическую стадию при преобразовании флюидами кристаллических фаз и расплава и унаследованно продолжается в пневматолито-гидротермальные стадии постмагматического изменения пород. Спилитизация протекает в условиях только определенного геодинамического режима, в частности при растяжении коры над сейсмофокальной зоной. Она часто не получает полного завершения из-за нарушения флюидно-породного равновесия в результате изменения геодинамической обстановки

растяжения сбросово-сдвиговыми деформациями. В последнем случае активизируются процессы кислого магматизма.

Формирование офиолитовой ассоциации в целом происходило в единой флюидонасыщенной магматическо-метаморфической геотермальной системе. Это способствовало активному преобразованию магмы, пород и углеводородных флюидов. При этом серпентиниты экранировали углеводородные флюиды от рассеивания, создавая природную автоклавную ситуацию. Флюидное сверхдавление обеспечило подъём диапира при гидроразрыве перекрывающих слоёв. В условиях повышенных давления и температуры по схеме разветвлённо-цепных реакций, открытых Н.Н.Семёновым, могли образоваться гомологи метана: этан, пропан, бутан, пентан, гексан и др. по реакции типа $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ (Озол, 2006). Эти углеводороды, взаимодействуя при каталитической активности тонкодисперсных серпентинитов и железо-никелевых соединений (тэнит, пентлацит, магнетиты) в условиях постоянно повышенных температур ($T > 350^\circ\text{C}$) вследствие политадийного разноглубинного магматизма, формировали все групповые компоненты нефти: нормальные алканы, изоалканы, нафтены, ароматические углеводороды. Сравнительно высокие температуры обеспечивались передачей тепла при тепловом излучении от большого числа интрузий и конвекцией при движении магматических флюидов в проницаемой зоне. Убедительные экспериментальные и термодинамические свидетельства абиогенного образования всех групповых компонентов нефти (из H_2 , CO , CO_2) при температурах $200\text{-}500^\circ\text{C}$ и широком диапазоне давлений на бифункциональных катализаторах показаны в работах И.И.Кулаковой, А.П.Руденко [2003], К.Г.Ионе с соавторами (2006). Экспериментальные данные подтверждают также возможность нахождения тяжелых углеводородов (ТУВ) в верхней мантии (Зубков, 2009).

Офиолитовые сутуры отгораживают кайнозойский нефтегазоносный бассейн Северного Сахалина и часть акватории Охотского моря с залежами нефти, газа и газогидратов. С подъёмом офиолитового диапира связана нефтегазоносность Северного Сахалина и Охотского моря.

Литература

- Балакина Л.М. Сейсмогенные движения в фокальных зонах на примере Курило-Камчатской дуги / В кн.: Строение сейсмофокальных зон. – М.: Наука, 1987. С.198–209.
- Буало Г. Геология окраин континентов. – М.: Мир, 1985. – 155 с.
- Геология дна Филиппинского моря / под редакцией А.В.Пейве. – М.: Наука, 1980. – 261 с.
- Дистлер ВВ., Крячко В.В., Лапутина И.И. Эволюция парагенезисов платиновых минералов в альпинотипных гипербазитах // Геология рудных месторождений. 1986. № 5. С. 16-33.
- Кулакова И.И., Руденко А.П. Свидетельства в пользу абиогенного происхождения нефтяных углеводородов // Генезис нефти и газа. – М.: ГЕОС, 2003. С. 170-171.
- Рингвуд А.Э., Мак-Грегор И.Д., Бойд Ф.Р. Петрографический состав верхней мантии // Петрология верхней мантии. – М.: Мир, 1968. С. 272-277.
- Сычѳв П.М. Особенности строения и развития земной коры Сахалина и прилегающих к нему акваторий. – М.: Наука, 1966. – 124 с.
- Юркова Р.М. Мантийно-коровая серпентинизация ультрабазитов как источник углеводородных флюидов // Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности М.: ГЕОС, 2002. С. 98-107
- Юркова Р.М., Воронин Б.И. Подъём и преобразование мантийных и углеводородных флюидов в связи формированием офиолитового диапира // Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2006. С. 56-67.
- Юркова Р.М. Воронин Б.И. Золоторудная минерализация в родингитах // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии, геохимии. М.: ИГЕМ РАН, 2008. С. 377-380.
- Maekawa H., Yamamoto K., Teruaki J., Ueno T., Osada Y. Serpentinite seamounts and hydrated mantle wedge in the Jzu-Bonin and Mariana forearc regions // Bull. Eanhq. Res. Inst. Univ. Tokyo. 2001. V. 76. P.355-366.

РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫЙ МАГМАТИЗМ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ЦЕНТРАЛЬНО-АЗИАТСКОГО СКЛАДЧАТОГО ПОЯСА: ЭТАПЫ, ОБЛАСТИ И ОБСТАНОВКИ ФОРМИРОВАНИЯ

Ярмолюк¹ В.В., Кузьмин² М.И.

¹*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, e-mail: yarm@igem.ru,*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск*

Территория Центрально-Азиатского складчатого пояса (ЦАСП) выделяется широким развитием редкометалльной минерализации. Месторождения REE, Ta, Nb, Zr, Be, Sn, Li, Mo, Re и др., в том числе элементов платиновой группы (ЭПГ), формировались, начиная с распада Лавразийской части Родинии (в результате которого во второй половине позднего рифея произошло обособление Сибирского палеоконтинента и заложение Палеоазиатского океана) и до позднего мезозоя включительно. Эти месторождения, как правило, имеют магматическую природу и связаны с массивами глубоко дифференцированных магматических пород разного состава – от ультраосновных-щелочных пород и расслоенного габбро до щелочных и Li-F гранитов. Проявления магматизма этого типа в основном связываются с мантийными плюмами. Геологический эффект взаимодействия последних с континентальной литосферой существенно варьирует. Это позволяет подразделить плюмы, проявленные в геологической структуре ЦАСП, на ряд групп, различающихся также особенностями редкометалльного магматизма и связанного с ними оруденения: 1) суперплюм, вызвавший раскол континентов, 2) крупные плюмы, сопровождаемые трапповым магматизмом и рифтогенезом, 3) крупные плюмы, порождающие рифты и кислые крупные изверженные провинции (LIP), 4) небольшие плюмы, ответственные за образование локальных магматических областей.

Суперплюм, вызвавший распад Родинии и, в частности, отделение Сибири от Лаврентии, сопровождался интенсивным магматизмом в зонах континентального дробления, а также в пределах возникшего между континентами Палеоазиатского океана. Он привел к образованию мощного пояса даек системы Франклин, а также многочисленных массивов щелочных пород, в том числе с карбонатитами, сосредоточенных вдоль краевых участков Сибири и Лаврентии в зоне их раскола. Пояс таких массивов-месторождений прослеживается по южному краю Сибири от Енисейского кряжа (Татарский массив) через юго-западный выступ кратона (Белая Зима, Таган, Жидой) до Алданского щита (Ингили, Арбарастах), имея протяженность более 3000 км. Возраст этих массивов варьирует в интервале 700-640 млн лет. С этой же краевой частью кратона связаны расслоенные массивы основных-ультраосновных пород с Cu-Ni-Pt минерализацией (Барбитайский и Довыренский массивы), сформировавшиеся в том же возрастном интервале.

Крупные плюмы, сопровождаемые трапповым магматизмом и рифтогенезом, действовали в перми–раннем триасе. Результатом их деятельности стали Таримская (раннепермская) и Сибирская (раннетриасовая) трапповые провинции. Таримская провинция к востоку сменяется рифтовыми зонами – Гоби-Тяньшаньской и Главного Монгольского линиамента. В области сочленения рифтовых зон и трапповой провинции широко проявлены массивы расслоенных пикродолеритов и пикритов с Cu-Ni оруденением. В пределах рифтовых зон, кроме того широко развиты массивы щелочных гранитоидов, с которыми часто сопряжена редкометалльная Zr-REE минерализация. Наиболее крупным среди них является Хан-Богдинский массив щелочных гранитов. Сибирская трапповая провинция также сопровождалась зонами рифтогенеза, возникшими одновременно с трапповыми излияниями и сформировавшими Западно-Сибирскую рифтовую систему. Металлогенические особенности этой провинции определили, прежде всего, месторождения с магматическим Cu-Ni-Pt и Fe-Pt оруденением.

Крупные плюмы, породившие кислые LIP, сыграли определяющую роль в образовании магматических комплексов позднего кембрия-раннего ордовика, отвечающих аккреционной и постаккреционной стадиям развития каледонид ЦАСП, а также в позднем палеозое-раннем мезозое в ходе формирования зональных магматических ареалов Центрально-Азиатской рифтовой системы.

Позднекембрийская-раннеордовикская кислая LIP охватывает большую часть каледонид ЦАСП и простирается от структур Монгольского Алтая и Кузнецкого Алатау на западе до Витимского плоскогорья на востоке. Она представлена главным образом массивами нормальных гранодиоритов и гранитов, являющихся продуктами корового плавления, а также распределенными среди них многочисленными массивами высоко- и умереннотитанистых габбро, нефелиновых сиенитов, агпайтовых гранитов и сиенитов, щелочных комплексов с карбонатитами, которые формировались при участии мантийного источника. Возраст пород провинции варьирует в интервале 495-460 млн лет. Редкометалльная минерализация связана со щелочными гранитами (массив Арыскан), карбонатитами (комплекс Эдельвейс, Мухальский массив), литий-фтористыми и сподуменовыми гранитами и пегматитами (Ак-Суг, Тастыг). Считается, что образование провинции было связано с аккрецией островодужных комплексов каледонид над мантийным плюмом, который инициировал мантийный магматизм в пределах аккреционного террейна и вызвал массовый коровый анатексис в его пределах.

Зональные магматические ареалы являются важнейшими фрагментами Центрально-Азиатской рифтовой системы. На протяжении перми и раннего мезозоя в ее пределах возникло три крупнейших зональных ареала: Баргузинский, Хангайский и Монголо-Забайкальский. Эти ареалы характеризуются близкими особенностями строения, определяемыми наличием в ядре зонального ареала крупнейших батолитов (с индивидуальным объемом более 500 000 км³) и рифтовых зон по их обрамлению.

Баргузинский зональный магматический ареал образовался в ранней перми практически одновременно с Тарим-Южномонгольской провинцией. Ядро ареала представлено Ангаро-Витимским батолитом, сложенным гранодиоритами, гранитами, монцонитоидами, сиенитами, граносиенитами и лейкогранитами. Возраст пород варьирует преимущественно в диапазоне 305-280 млн лет. Рифтовую периферию ареала образуют Удино-Витимская, Сыннырская, Восточно-Саянская и Сайженская рифтовые зоны. Эти зоны контролируют распределение массивов ультраосновных щелочных пород, калиевых щелочных пород, щелочных гранитов и сиенитов, а в вулканическом варианте – пород базальт-комендитовых ассоциаций, возраст которых оценивается в интервале 300-275 млн лет назад. С этими зонами связаны проявления редкометальной минерализации. Так, Восточно-Саянская редкометалльная зона специализирована на Nb, Ta, Be, Li, Zr, Th, REE (месторождения Улуг-Танзек, Снежное, Зашихинское). В пределах Сыннырской зоны известны редкометалльные (Ta, Nb, Zr, Y, TR) Бурпалинское и Акитское месторождения, связанные с массивами щелочных гранитоидов.

Хангайский ареал возник во второй половине перми. Он включает Хангайский батолит и обрамляющие его с юга и севера Гоби-Алтайскую и Северо-Монгольскую рифтовые зоны. Хангайский батолит сложен гранитоидами нормального и субщелочного рядов с участием многочисленных синплутонических базитовых интрузий. Возраст батолита определяется в интервале 269-243 млн лет. Рифтовые зоны зонального ареала характеризуются развитием бимодальных базальт-трахириолит-пантеллеритовых ассоциаций с участием многочисленных массивов расслоенных габброидов и щелочных гранитоидов. Образование рифтовых зон протекало в интервале 280-250 млн лет назад. С магматизмом этих зон связано образование крупнейшего Cu-Mo порфирирового месторождения Эрденет, Номгонского массива дифференцированных базитов с Cu-Ni-ЭПГ минерализацией, Ta-Nb месторождения Улан-Тологой и ряда других.

Монголо-Забайкальский ареал включает центральный Хентейский батолит и обрамляющие его с севера Западно-Забайкальскую, с юга Северо-Гобийскую и с запада

Хархоринскую рифтовые зоны. Структура рифтовых зон определяют породы бимодальных и щелочно-гранитоидных ассоциаций, с их образованием также связаны массивы литий-фтористых гранитов. Формирование батолита и его рифтогенного обрамления происходило одновременно в интервале 230-190 млн лет. Рифтовая периферия ареала характеризуется высоким редкометалльным потенциалом. Западно-Забайкальская ее часть выделяется как раннемезозойская рифтогенная металлогеническая зона, специализированная на Ве оруденение. В ее пределах сосредоточены месторождения Ермаковское, Оротское, Ауникское, Амандакское, ассоциирующие со щелочными гранитами малокуналейского комплекса. По западной и южной периферии зонального ареала основную металлогеническую роль играют граниты литий-фтористого типа (Абдарский, Жанчивланский, Бага-Газрынский, Онгон-Хаирханский и др., массивы), специализированные на Sn, W, Ta, Nb и др. редкие металлы.

Небольшие плюмы, ответственные за образование локальных магматических областей, действовали на протяжении позднего мезозоя и кайнозоя. В результате их деятельности, сопоставимой с деятельностью мантийных струй типа «hot-finger», возникли отдельные пространственно и структурно обособленные относительно небольшие рифтовые зоны. Для магматизма областей характерно преобладание продуктов основного состава, хотя для ранних стадий их развития типичны редкие проявления карбонатитового магматизма, а также кислого в форме кислых вулканов и гранитоидов А-типа, в том числе щелочных, субщелочных, литий-фтористых, граносиенитов. Металлогения этих областей определяется рудоносным магматизмом широкого спектра состава: встречаются как лейкократовые и Li-F-граниты и их пегматиты, так и щелочные карбонатитосодержащие комплексы пород с щелочными и субщелочными габброидами, сиенитами, ультраосновными и кремнекислыми породами. Характер эндогенной минерализации этих областей имеет ярко выраженную литофильную специализацию (Ta, Nb, W, Mo, Li, Be, Bi, Cu, а также P, F, U).

Общие закономерности распределения редкометалльного магматизма и оруденения во внутриплитных магматических провинциях.

В магматических областях, связанных с суперплюмами, редкометалльные месторождения тяготеют к зонам раскола и ассоциируют с массивами щелочно-основных пород с карбонатитами (Ta, Nb, REE) и расслоенными массивами основных ультраосновных пород (ЭПГ).

В трапповых провинциях преобладают месторождения Cu-Ni-Pt и Fe-Ti-V, локализация которых, по Н.Л.Добрецову с соавторами, определяется центральными частями провинций, а также поясами развития расслоенных базит-ультрабазитовых интрузивов.

В кислых крупных изверженных провинциях, сопряженных с зональными магматическими ареалами, преобладают месторождения редких металлов, редких и редкоземельных элементов. Они связаны с массивами глубоко дифференцированных пород: щелочных гранитов, литий-фтористых гранитов, расслоенных габбро. Структурный контроль в размещении месторождений выполняют зоны рифтогенеза, образующие периферию ареалов.

В областях локализованной внутриплитной активности месторождения редких элементов и металлов тяготеют к вулканическим центрам, контролирующим проявления щелочного или кислого магматизма.

В целом для всех областей можно отметить ареально-очаговый характер размещения оруденения (в отличие от линейно-поясового для субдукционных, островодужных и коллизионных обстановок) и зональное распределение разных типов оруденения относительно центров LIP.

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И
ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ.
БИОГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ**

МИКРОМЕТЕОРИТЫ ИЗ ОЗЕРА БАЙКАЛ

АКУЛОВ¹ Н.И., Павлова² Л.А.

¹*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: akulov@crust.irk.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: pavpla@mail.ru*

Литологическое изучение керна скважины BDP-99-2, пройденной на Посольской Банке озера Байкал [Коллектив авторов, 2004], состояло из исследования гранулометрического состава донных осадков методом отмучивания из навески в 30 г и последующего рассева ее на ситах (>1.0; 1.0-0.5; 0.5-0.25; 0.25-0.1 и 0.1-0.05 мм) по традиционной методике [Методы ..., 1957]. Легкая и тяжелая фракции размером 0.5-0.25 мм и 0.25-0.1 мм исследовались иммерсионным методом с предварительным разделением песчано-алевритового материала в тяжелой жидкости с удельным весом 2.8 г/см³.

В результате проведенного исследования отмечено, что количество разновидностей минералов в составе тяжелой фракции посольской толщи достигает 26. Наряду с такими типичными терригенными минералами, как магнетит, ильменит, гранаты, циркон, сфен, рутил, лейкоксен, амфиболы, диопсид, гиперстен, эпидоты, апатит и турмалин, в незначительном количестве встречаются тремолит, гематит, хлоритоид, брукит, анатаз, силлиманит, андалузит, дистен и метеоритное железо (микрометеориты). Содержание микрометеоритов в составе плейстоценовых отложений не постоянно и колеблется от 0 до 2.4% от веса тяжелой фракции, но чаще всего они встречаются в виде единичных знаков. Наибольшее их количество приурочено к пробам из пачки Q_{II} (интервал от 158.8 до 175.2 м).

Исследование микрометеоритов в донных отложениях морей и океанов – явление не новое. Первые микрометеориты были обнаружены в красных глубоководных глинах Тихого океана, отобранных в процессе подводного бурения на судне «Челленджер» [Murray, Renard, 1891]. Особый интерес представляют недавно проведенные исследования О.А. Корчагиным с коллегами [Корчагин и др., 2010]. Но в донных отложениях озера Байкал исследование микрометеоритов проведено впервые (рис.1). В общей сложности нами изучено 159 зерен байкальских микрометеоритов размером от 1.5 до 80 мкм и проведено 273 микрозондовых анализа их химического состава.

По своей морфологии микрометеориты представляют собой сфероиды, большинство из которых представлены идеальными микрошариками, реже каплевидными или эллипсоидными их разновидностями. Обнаружены сросшиеся сфероиды, состоящие из нескольких микрометеоритов, при этом размер микрометеорита, к которому они прикреплены, достигает 120 мкм. Поверхность микрометеоритов обычно покрыта удивительным по красоте метеорным графическим узором, а некоторые из них обладают идеально гладкой, вероятно, оплавленной поверхностью, сверкающей подобно позолоченным церковным куполам. Все микрометеориты обладают металлическим составом и магнитностью. Внутренность некоторых микрометеоритов полая, а на их внутренних стенках видны кристаллические грани октаэдритов. Толщина стенок достигает 21% радиуса сфероида. Иногда встречаются сфероиды с ячеистой и конгломератовой структурами.

По данным исследований, проведенных на электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализаторе JXA8200, все микрометеориты разделены на четыре группы: железные (77 штук), цинково-железные (63 шт.), цинково-медные (14 шт.) и медно-железные (5 шт.). В составе железных микрометеоритов **Fe** от 64.5 до 100%, **O** от 0 до 32.6%; в цинково-железных **Fe** от 50.7 до 94.5%, **Zn** от 0.2 до 21.7%, **O** от 3.5 до 42.5%; в цинково-медных **Cu** от 50 до 62.5%, **Zn** от 31.8 до 44.2%, **O** от 0 до 14.8%, а в медно-железных **Fe** от 46.3 до 96.3%, **Cu** от 0.21 до 31%, **O** от 3.4 до 19.9%. Присутствие **Ni** в микрометеоритах не установлено. Несмотря на то, что некоторые микрометеориты на 100 % состоят из железа, ни одного окисленного микрометеорита не выявлено, т.е. ни один сфероид за прошедшие сотни тысяч лет не был подвержен процессам эпигенетического изменения.

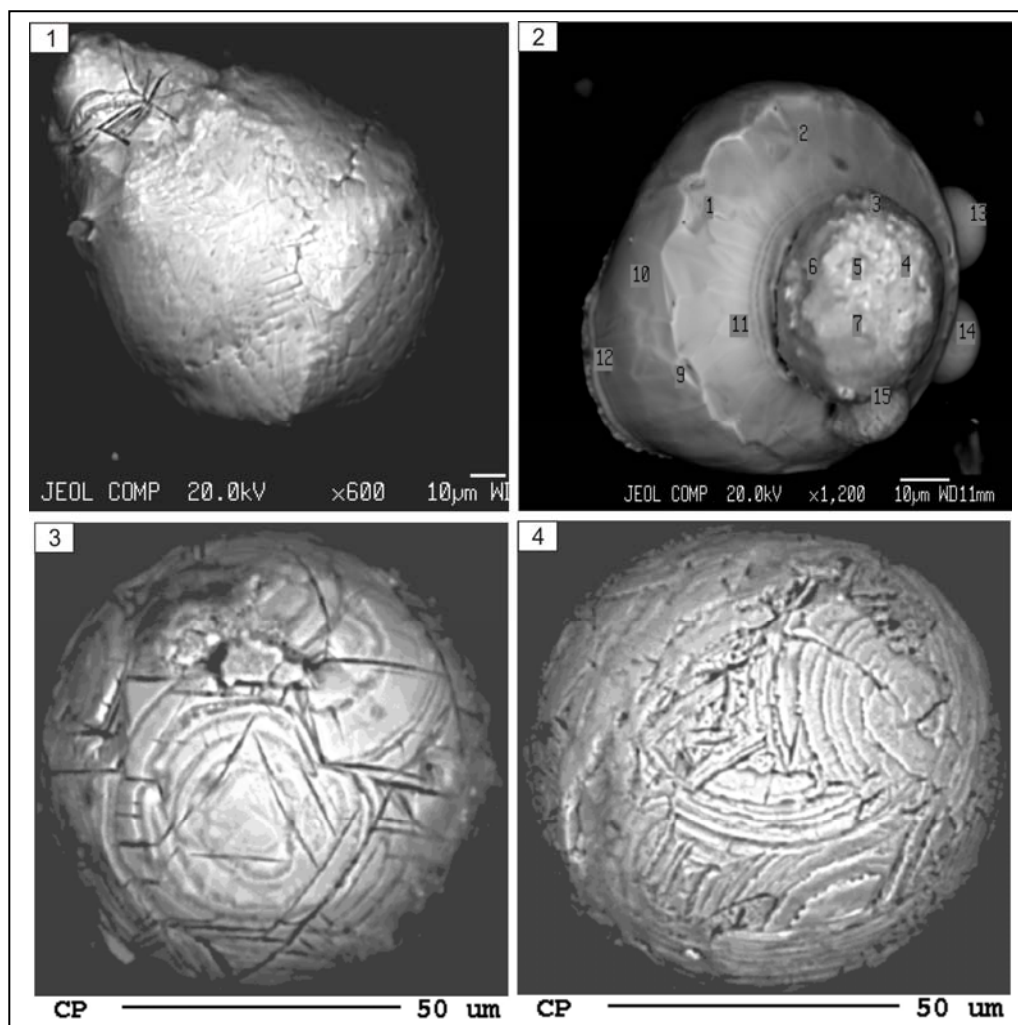


Рис. 1. Микрометеориты из плейстоценовых отложений озера Байкал (скв. BDP-99-2). Изображения в обратно-рассеянных электронах (μm , μm – мкм). Цифрами 1-15 на изображениях отмечены точки, в которых с помощью энергодисперсионного спектра измерен химический состав: 1 – проба (П) № 12265, микрометеорит (М) № 2, глубина (Г) 242.3 м; 2 – П № 12255, М № 21, Г 224 м; 3 – П № 11671, М № 5, Г 13 м; 4 – П № 12088, М № 2, Г 152.8 м.

Важно отметить, что в интервале глубин от 138 м до 203 м донных осадков, сформировавшихся в период между 0.78 млн л.н. и 1.03 млн л.н., произошло резкое изменение химического состава микрометеоритов. Именно к этому интервалу времени приурочено стратиграфическое несогласие продолжительностью 200 тыс л.

Авторы благодарны коллективу проекта «Байкал-бурение», а особенно его руководителю академику М.И. Кузьмину, за представленную возможность для работы с кернами.

Литература

Коллектив авторов. Высокорастворимая осадочная запись по керну глубоководного бурения на Посольской банке в озере Байкал (BDP-99) // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 2. С. 163-193.

Корчагин О.А., Цельмович В.А., Поспелов И.И., Цяньтао Бянь. Космические магнетитовые микросферы и металлические частицы вблизи границы пермь-триас в точке глобальной границы (слой 27, Мэйшань, Китай) // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. № 2. С. 232-238.

Методы изучения осадочных пород. Т. 1 / Под ред. Н.М. Страхова. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 670 с.

Murray S., Renard A.F. Report on deep-sea deposits based on the specimens collected during the voyage of H.M.S. Challenger in the years 1872 to 1876. V.3. Neil. Edinburg, 1891.

ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД ЗАЛИВОВ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Алиева В.И., Пастухов М.В.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: alieva@igc.irk.ru*

В настоящее время в исследованиях процессов трансформации качественного состава вод, помимо природных факторов, следует учитывать и множественные антропогенные факторы – в основном это сточные воды промышленных предприятий и городских коммуникаций. Наряду с воздействием химических предприятий, на гидрохимический состав Братского водохранилища оказывает влияние деятельность большого количества лесозаготовительных организаций, использующих его заливы для накопления и транспортировки заготовленной древесины. Древесные остатки, засоряющие дно водоема и накапливающиеся в водохранилище, начиная с периода его наполнения, постоянно увеличиваются в объеме в результате лесозаготовительной деятельности. Затопленные пойменные почвы и древесные остатки являются источниками поступления большого количества органических веществ, деградация которых сопровождается увеличением в воде соединений азота, фосфора, фенолов и т.д. Изменения химического состава вод, происходящие в результате разложения древесины, могут негативно влиять на экосистему водоема.

Изучение химического состава воды было проведено в 17 заливах Ангарской, 6 заливах Окинской и 4 заливах Ийской частей Братского водохранилища. Пробы воды отбирали фторопластовым батометром с двух горизонтов: поверхностного – глубина 0,6 м и придонного – в метровом слое от дна. Химический анализ для определения макро- и биогенных элементов выполнен по стандартным методикам [Руководство..., 1977]. Содержание органического углерода рассчитано, исходя из эквивалентного отношения углерода к кислороду через химическое потребление кислорода.

Воды заливов Братского водохранилища гидрокарбонатные кальциевые, маломинерализованные, сохраняют черты гидрохимического состава рек Ангары, Оки и Ии. Наименьшая величина минерализации, характерная для горно-таежных рек Восточной Сибири [Бочкарев, 1959], определена в Ийской части водохранилища. Распределение макроэлементов в водах заливов сопоставимо с таковыми в центральных частях водоемов. В то же время выделяются заливы, макроэлементный состав которых имеет некоторые отличия. На изменение концентраций гидрокарбонат-, сульфат-ионов, ионов кальция, магния и калия, как и на величину общей минерализации, в водах заливов существенное влияние оказывают притоки водоема. Так, в придонных водах заливов Верхний Баян, Ярма и Подволочный зафиксированы повышенные концентрации HCO_3^- , Mg^{2+} , в водах заливов Топорок и Худобка – HCO_3^- и т.д. Средняя величина pH рассматриваемых водотоков относится к группе нейтральных вод, изменяясь от слабокислых (до 6.0) до щелочных (до 8.8).

Основной формой нахождения азота в заливах Братского водохранилища является нитрат-ион. Средние концентрации NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ в водах заливов Ангарской части составляют 0.27 мг/дм³, 0.012 мг/дм³ и 0.018 мг/дм³, соответственно. Заметное превышение (до 10 раз) этих значений зафиксированы в воде заливов Тарей, Травкина Баля, Озерная Баля, расположенных в непосредственной близости друг от друга. Еще более высокие концентрации соединений азота определены в воде всех заливов Окинской и Ийской частей водохранилища, среднее содержание нитрат-иона в которых составляет 0.69 мг/дм³, нитрит-иона – 0.130 мг/дм³, иона аммония – 0.084 мг/дм³. В придонных водах исследованных заливов содержание всех форм азота выше, чем в поверхностных. Это может указывать как на более интенсивные процессы разложения древесных остатков в придонном слое воды, так и на массовое развитие в поверхностном слое воды планктонных водорослей.

Распределение фосфатов в водах заливов Братского водохранилища равномерно (от 0.013 до 0.083 мг/дм³), хотя на порядок выше, определенного в Братском водохранилище ранее (0.003 мг/дм³) [Верболова, 1973]. Так же, как для нитратов, наблюдается увеличение их концентраций в придонном слое воды. В заливе Тарей это различие было максимальным и составило 3,3 раза. Зависимость увеличения концентраций фосфатного фосфора с глубиной была установлена и ранее для вод открытого русла Братского водохранилища [Верболова, 1973].

Содержание кремния в воде заливов, как и других биогенных элементов, неоднородно распределено по частям водохранилища, средние концентрации SiO₂ в водах заливов Ангарской, Окинской и Ийской частей водохранилища составляют 1.87 мг/дм³, 3.55 мг/дм³ и 5.15 мг/дм³, соответственно. В Ангарской части водохранилища отмечено увеличение концентрации кремния в заливах Тарей, Травкина Баля и Сухой Лог (до 5 раз). В придонных водах большинства исследованных заливов содержание SiO₂ выше, чем в поверхностных.

Поступление органического вещества в воды Братского водохранилища связано как с его переносом речным стоком в растворенной и взвешенной формах [Карнаухова, 2008], так и с планктоном [Кожова, 1969]. Вертикальное распределение Сор_г в заливах Братского водохранилища имеет неоднородный характер, в одних случаях, увеличиваясь с глубиной, в других уменьшаясь или находясь на одном уровне с поверхностью. По содержанию органического углерода определен следующий убывающий ряд: воды Ийской части – воды Окинской части – воды Ангарской части водохранилища, составляя 2,7, 3,4, 5,3 мг О/дм³, соответственно.

Для изучения факторов формирования и преобразования химического состава вод заливов Братского водохранилища использованы методы математической статистики. Были рассчитаны коэффициенты парной корреляции между изучаемыми гидрохимическими компонентами. В первую выборку были включены ионы, образующие основную часть минерального состава природных вод, и величина минерализации. Выявлено, что большинство макроэлементов имеют высокие парные коэффициенты корреляции между собой и близкую к функциональной связь с величиной минерализации (табл. 1). Для маломинерализованных гидрокарбонатных кальциевых вод положительная парная корреляция между главными ионами обуславливается физико-химическими факторами. Основной вклад в обогащении вод этими компонентами принадлежит процессам химического взаимодействия вода-порода. Практически для вод всех частей водохранилища характерны высокие коэффициенты корреляции (близкие к 1) между натрием и хлором. Это позволяет говорить об их генетической связи, т.е. возможности поступления в поверхностные воды подземных вод хлоридно-натриевого состава по трещинам долины р. Ангара. Ранее отмечалось, что к Ийской части водохранилища приурочены очаги скрытой разгрузки рассолов, за счет поступления которых осуществляется привнос натрия и хлора [Дзюба, 1984].

Таблица 1
Парные коэффициенты корреляции между главными ионами вод заливов Братского водохранилища

	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ И*
HCO ₃ ⁻	1							
Cl ⁻	0.71	1						
SO ₄ ²⁻	0.29	0.57	1					
K ⁺	0.52	0.54	0.16	1				
Na ⁺	0.67	0.96	0.53	0.59	1			
Ca ²⁺	0.58	0.76	0.51	0.26	0.77	1		
Mg ²⁺	0.33	0.35	0.32	0.24	0.39	0.57	1	
Σ И*	0.62	0.80	0.58	0.34	0.80	0.95	0.73	1

* - величина минерализации

Вторая выборка охватывала макро- и биогенные компоненты поверхностных и придонных вод заливов Братского водохранилища. По коэффициентам парной корреляции эти компоненты четко разделяются на две группы (табл. 2). Одна группа включает в себя органический углерод и биогенные компоненты, между которыми установлены значимые положительные коэффициенты корреляции. Во второй группе органический углерод и биогенные компоненты имеют устойчиво отрицательную корреляционную связь с макроэлементами.

Таблица 2

Значимые коэффициенты парной корреляции между макро- и биогенными компонентами вод заливов Братского водохранилища

	SiO ₂		NH ₄ ⁺		PO ₄ ⁻³		NO ₃ ⁻	
	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно
Биогенные компоненты								
SiO ₂			0.84	0.78	0.48	0.46	0.91	0.52
NO ₃ ⁻	0.91	0.52	0.82	0.76		0.61		
NO ₂ ⁻		0.37						
PO ₄ ⁻³	0.48	0.46		0.64				0.61
NH ₄ ⁺	0.84	0.78				0.76	0.84	0.76
Сорг	0.53		0.42	0.42			0.49	0.42
Главные ионы								
HCO ₃ ⁻	-0.45	-0.49	-0.58	-0.69			-0.46	
Cl	-0.67	-0.51	-0.45				-0.59	
SO ₄ ²⁻	-0.84	-0.83	-0.88	-0.77	-0.46		-0.88	-0.55
K ⁺		-0.42	-0.58	-0.53			-0.40	
Na ⁺	-0.87	-0.88	-0.91	-0.87	-0.40	-0.48	-0.88	-0.64
Ca ²⁺	-0.82	-0.70	-0.80	-0.74		-0.37	-0.79	-0.48
Mg ²⁺			-0.43				-0.50	
Σ И	-0.78	-0.69	-0.78	-0.69			-0.82	-0.40

Примечание: приведены значимые коэффициенты корреляции для числа данных в выборке ($r = 0.37$, $p > 0.05$); пов. – поверхность.

Биогенные компоненты, как показатели интенсивности биохимических процессов, а также процессов разложения древесных остатков, имеют высокие парные коэффициенты корреляции, которые характерны, как для придонного, так и для поверхностного слоя вод, что свидетельствует о протекании процессов разложения органических соединений по всей водной толще. Из элементов, являющихся обязательными составными частями тканей каждого живого организма, следует выделить кремний, который имеет высокие корреляционные связи со всеми исследуемыми компонентами. Это может быть объяснено его высокой биофильностью, т.к. при пониженной температуре и отсутствии прогрева водной толщи «цветение» водоемов идет за счет развития диатомовых водорослей.

Выявленные значимые коэффициенты корреляции между биогенными компонентами указывают на следующие закономерности. Прежде всего, это «классическая» положительная зависимость количества биогенных элементов и органического вещества от численности и биомассы фитопланктона. Формы азота коррелируют между собой, поскольку они генетически связаны. Связь между содержанием Сорг и NH₄⁺ определяется тем, что аммиак поступает в воду в начальной фазе разложения белковых остатков. В целом же корреляционные связи между биогенными компонентами свидетельствуют о процессах деструкции органических веществ, т.е. его биохимическом разложении, как в поверхностном, так и придонном слоях заливов Братского водохранилища.

Значимые коэффициенты корреляции определены также между исследуемыми компонентами и гидрологическими параметрами вод заливов. Так выявлено, что органический углерод имеет положительную корреляцию с прозрачностью водоема, т.е. наличием детрита, а NO_3^- с показателем глубины – отрицательную, т.к. процессы нитрификации интенсивнее идут в поверхностном слое.

Положительная корреляция в пределах отдельных групп свидетельствует о генетической связи как главных ионов, так и биогенных компонентов. Для макроэлементов это является отражением физико-химических процессов их поступления за счет растворения водовмещающих пород, а поступление биогенных компонентов связано с жизнедеятельностью гидробионтов и процессами, происходящими в результате разложения древесных остатков. В то же время устойчивая отрицательная связь главных ионов с органическим углеродом и биогенными компонентами отражает биологические процессы, в ходе которых происходит снижение их концентрации. Вероятно, в данном случае имеет место отражение двух независимых друг от друга процессов – физико-химических и биохимических.

Проведенные исследования показали, что в условиях современной техногенной нагрузки, а именно больших объемов затопленной древесины в ложе водохранилища, водные массы заливов Братского водохранилища не содержат количеств биогенных элементов, превышающих уровни предельно-допустимых концентраций. Все поступающие в водоем загрязняющие вещества выводятся из него за счет процессов самоочищения, т.е. процессов, с помощью которых водная система старается восстановить экологическое равновесие. На формирование качества воды заливов в равной степени оказывают влияние как физико-химические, так и биохимические процессы, интенсивность которых является косвенным показателем самоочищения воды и определяет роль в этом процессе биологической составляющей. Однако, следует подчеркнуть, что процессы, происходящие в водоеме в результате деградации древесины, являются процессами существенно растянутыми во времени. Поэтому вопрос, справляются ли водоемы с этим и какова степень нарушения экологического равновесия, покажет только долговременный мониторинг вод заливов Братского водохранилища, а также комплексная оценка всех биотических компонентов, включая деятельность микроорганизмов как первичных индикаторов загрязнения экосистемы водоема.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-05-98089-р_сибирь_a.

Литература

- Бочкарев П.Ф. Гидрохимия рек восточной Сибири. – Иркутск: Вост. Сиб. изд-во, 1959. – 156 с.
- Верболова Н.В. Формирование гидрохимического режима Братского водохранилища // Формирование планктона и гидрохимия Братского водохранилища. – Новосибирск: Наука, 1973. С. 78-119.
- Дзюба А.А. Разгрузка рассолов Сибирской платформы. – Новосибирск: Наука, 1984. – 158 с.
- Карнаухова Г.А. Гидрохимия Ангары и водохранилищ Ангарского каскада // Водные ресурсы, 2008. Т. 35, № 1. С. 72-80.
- Кожова О.Н. Растительная продукция Братского водохранилища // Биологические продукты водоемов Сибири. – М.: Наука, 1969. С. 72-79.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Семенова А.Д. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 540 с.

ИЗМЕНЧИВОСТЬ ПРИРОДНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЮГА ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ ПОСЛЕ ЗАВЕРШЕНИЯ ПОСЛЕДНЕГО ОЛЕДЕНЕНИЯ

Безрукова^{1,2} Е.В., Летунова^{1,2} П.П., Шарова^{1,2} О.Г.

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск,
e-mail: bezrukova@igc.irk.ru;

²Институт археологии и этнографии СО РАН, Новосибирск.

Изменение природной среды, особенно климата и растительности после завершения последнего ледникового периода является предметом комплексных исследований, поскольку знание динамики природной среды прошлого может позволить правильно понять ее тенденции в ближайшем будущем.

Для Байкальского региона уже получено множество научных результатов, демонстрирующих его высокую чувствительность к изменениям природной среды прошлого [Prokopenko et al., 1999; Demske et al., 2005; Безрукова и др., 2009]. Результаты же пыльцевого анализа предоставляют ценнейшую палеоэкологическую информацию для понимания истории природной среды и климата разного географического масштаба – от регионального до глобального. На сегодняшний день в исследуемом регионе, с его сложным горным рельефом, обусловившим вариации регионального климата и растительности, количество палинологически изученных объектов распределено неравномерно. Кроме того, пыльцевые записи из различных районов юга Восточной Сибири имеют разный возраст [Безрукова и др., 2005, 2008а, 2009; Складов и др., 2010]. Однако следует отметить, что далеко не все региональные данные об изменении растительности имеют столь детальное расчленение и обеспечение хронологическим контролем, как это присуще многим пыльцевым записям из Евразии [напр., Brauer et al., 2008]. И только единичные пыльцевые записи сопровождаются результатами изучения других индикаторов изменения природно-климатических условий из тех же осадочных разрезов, из которых получены и результаты палинологического анализа. Между тем, именно комплексные исследования позволяют адекватно оценивать вариации климата любой территории.

Цели настоящего сообщения – краткий синтез истории региональной растительности как показателя изменения климата, уточнение хронологической последовательности динамики природной среды, межрегиональная корреляция выделенных событий в истории растительности и климата, обсуждение возможных причин изменения ряда геохимических индикаторов климата и перестройки природной среды региона после последнего оледенения.

Современная растительность вокруг озера Байкал детально описана [Моложников, 1986 и др.]. Поэтому в настоящей статье мы приведем только ее общую характеристику. Лесная растительность с господством светлохвойных элементов дендрофлоры – сосны обыкновенной [*Pinus sylvestris*] и лиственницы [*Larix*] – преобладает на относительно сухих горных склонах восточной экспозиции, в то время, как темнохвойные древесные – сосна сибирская [*Pinus sibirica*], ель [*Picea obovata*], пихта [*Abies sibirica*] – занимают более влажные склоны северной и западной экспозиции. Причем, ель и пихта занимают ограниченные пространства. Пихта образует кедрово-пихтовые леса там, где сумма атмосферных осадков превышает 600 мм. У верхнего предела лесной растительности высокогорных хребтов преобладают кустарниковые сообщества ольховника [*Duschekia fruticosa*], ивы [*Salix*], кустарниковых березок [*Betula sect. Fruticosae* и *sect. Nanae*] и кедрового стланика [*Pinus pumila*]. Выше кустарниковых горных тундр распространены альпийские луга, заросли папоротников. Степная и лесостепная растительность с *Pinus sylvestris* и островками из ильма [*Ulmus pumila*] обычна для бассейна р. Селенги. Севернее интразональные участки степной растительности распространены на о. Ольхон и в Приольхонье.

В основу палеогеографических реконструкций положены результаты изучения отложений болот и малых озер с разных побережий озера Байкал и результаты

палинологического исследования донных осадков самого озера Байкал. Возрастные модели изученных осадочных разрезов базируются на 56 радиоуглеродных датах. В настоящем сообщении используются только калиброванные значения возраста. Временное разрешение большей части пыльцевых записей близко к вековому. Качественные и количественные реконструкции динамики растительности, ландшафтов, климата, проведенные на основе пыльцевых записей, на сегодняшний день могут рассматриваться для юга Восточной Сибири как опорные. Периоды изменения региональных ландшафтов и климата и их хронологическая последовательность сравнивались с кислородно-изотопной шкалой NGRIP. Сравнение проводилось для понимания возможных механизмов, определяющих динамику климата и растительности региона.

Время завершения последнего оледенения в регионе определено следующим образом. Накопление иловатых глин, обогащенных органической составляющей, в озере Байкал и в озере Котокель началось 14000-15000 лет назад [Karabanov et al., 2004; Безрукова и др., 2008]. Базальные слои торфа на разных побережьях озера Байкал датируются в интервале от 11800 до 15000 л.н., а подстилающая торф озерная гиттия существовала уже 17000-15800 лет назад [Безрукова и др., 2009]. Максимум последнего оледенения в Европе завершился 18-17 тыс. л.н. [Vescovi et al., 2007]. Свидетельством улучшения регионального климата служит постепенное расширение площадей древесно-кустарниковой растительности в бассейне озера Байкал и в котловине оз. Котокель около 17 тыс. л.н. [Demske et al., 2005; Bezrukova et al., 2010]. Реконструкция типов растительности показала значительное распространение лесной и тундровых ассоциаций наряду со степными. Такое сочетание ландшафтов свидетельствует о холодном, но не экстремально аридном климате. Тесная связь между динамикой климата в бассейне озера Байкал и в Северной Атлантике [Prokopenko et al., 1999] позволяет допустить, что это региональное потепление соответствовало позитивному экскурсу в кислородно-изотопной шкале NGRIP около 17-16 тыс. л.н. [NGRIP members, 2004]. Оно могло вызвать в регионе таяние горных ледников, глубокое протаивание летом многолетней мерзлоты, что и обеспечивало относительно высокую влажность почв и развитие растительности, характерной для тундровых и лесотундровых группировок. Условия природной среды региона ~16-14,5 тыс. л.н. становились менее благоприятными для древесной растительности. В общем, региональные изменения в растительности около 16-14,6 тыс. л.н. согласуются с общим ухудшением глобального климата [Rose et al., 2010].

Особенно заметные изменения в растительности исследуемого региона произошли ~14,5-12,5 тыс. л.н. Очевидно, что в это время региональный климат стал теплее и влажнее, чем в предыдущее время, обусловив распространение лесной растительности. Новый интервал сокращения лесной растительности произошел ~ 12,5-11,7 тыс. л.н. и был вызван наступлением холодных, но довольно влажных условий. Этот временной интервал проявился синхронно с общим ухудшением глобального климата в Позднем Дриасе.

Реконструкция количественных параметров климата в голоцене на основе пыльцевых записей из озера Байкал и Котокель [Tarasov et al., 2007; Tarasov et al., 2009] показала, что переход к условиям современного межледниковья – голоцена – имел место около 11,5-11,7 тыс. л.н. Эта временная граница находится в соответствии с нижней границей голоцена в Глобальном стратотипическом разрезе и ряде других регионов, позволяя предполагать почти синхронный ответ исследуемой территории на глобальные климатические изменения. С этого времени начался региональный процесс расширения елово-лиственничных лесных сообществ и формирования низинных осоковых болот.

Максимальное распространение темнохвойных лесов из *Abies sibirica* и *Pinus sibirica* ~10,5-6 тыс. л.н. в регионе служит индикатором регионального оптимума голоцена [Безрукова и др., 2005; Demske et al., 2005; Tarasov et al., 2007] и не противоречит времени наступления оптимума голоцена в высоких и умеренных широтах Евразии [Sun et al., 2010]. Ранее проведенные реконструкции количественных характеристик регионального климата в оптимум голоцена [Tarasov et al., 2007, 2009] демонстрируют наступление ~10,5-6,5 тыс. л.н. более теплых зимних сезонов и повышение средних значений суммы атмосферных осадков

[до 550-500 мм/год]. Палинологические данные свидетельствуют, что *Pinus sylvestris* стала господствующим элементом растительности примерно с 6.5-6 тыс. л.н. Позднеголоценовый тренд похолодания, имевший место во многих районах Северного полушария, в Байкальском регионе наиболее ясно проявился в снижении средней температуры зимы [Tarasov et al., 2009].

Реконструкции природной среды в Байкальском регионе свидетельствуют об отсутствии глубоких изменений за последние 6.5-6 тысяч лет. Однако менее значительная перестройка могла иметь место ~2500 л.н. [Безрукова и др., 2008]. Результаты диатомового анализа, подсчета концентрации частиц углей, изучения сообществ амеб дополняют и детализируют палинологические исследования, в целом подтверждая общий тренд изменчивости природной среды региона в позднеледниковье и голоцене.

Комплексное исследование разногенетических отложений из различных районов юга Восточной Сибири позволило получить непрерывную, датированную, детальную информацию о динамике локальной растительности и климата всего позднеледниковья и голоцена, провести внутри- и межрегиональные сравнения динамики растительности и климата для понимания возможных причин этих изменений. Сопоставление временных границ изменения природной среды в различных районах юга Восточной Сибири с ее изменениями в региональных и глобальных опорных геохронологических шкалах предполагает тесную связь вариаций регионального климата с крупномасштабными изменениями природной среды в Северо-Атлантическом регионе и почти синхронный ответ исследуемой территории на глобальные климатические изменения. Однако, следуя, в целом, тенденции климатических вариаций Северного полушария, изменения растительности и климата северо-восточного побережья Байкала имеют ряд особенностей. Для установления точной хронологии регионального оптимума современного межледниковья необходимо детальное датирование новых записей изменения природной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-05-00476-а), программы Президиума РАН №4 (проект № 4.9), проекта Президиума РАН IX.81.1.2.

Литература

Безрукова Е.В., Абзаева А.А., Летунова П.П., Кулагина Н.В., Орлова Л.А. Свидетельства нестабильности природной среды озера Байкал после последнего оледенения на примере пыльцевых записей из болотных экосистем // Археология, этнология и антропология Евразии. 2009. Т. 37. № 3. С. 17-25.

Безрукова Е.В., Белов А.В., Летунова П.П., Абзаева А.А., Н.В. Кулагина, Фишер Е.Э., Орлова Л.А., Шейфер Е.В., Воронин В.И. Биостратиграфия торфяных отложений и климат северо-западной части горного обрамления озера Байкал в голоцене// Геология и геофизика. 2008б. Т. 49. № 6. С. 547-558.

Безрукова Е.В., Данько Л.В., член-корр. Снытко В.А., Летунова П.П., Орлова Л.А., Кузьмин С.Б., Вершинин К.Е., Абзаева А.А. Новые данные об изменении растительности западного побережья озера Байкал в среднем-позднем голоцене // Доклады Академии наук. 2005. Т. 401. № 1. С.100-105.

Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Такахара Х., Летунова П.П., Шичи. К., Абзаева А.А., Кулагина Н.В., Забелина Ю.С. Озеро Котокель – опорный разрез позднеледниковья и голоцена юга Восточной Сибири // Доклады Академии наук. 2008а. Т. 420. № 2. С. 248-253.

Моложников В.Н. Растительные сообщества Прибайкалья. – Новосибирск: Наука, 1986. – 270 с.

Скляр Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Игнатова Н.В., Изох О.П., Кулагина Н.В., Скляр О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М. Детальная летопись климата голоцена из карбонатного разреза соленого озера Цаган-Тырма (Западное Прибайкалье) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 3. С. 303-328.

Bezrukova, E., Tarasov, P., Solovieva, N., Krivonogov S., Riedel, F. Last glacial–interglacial vegetation and environmental dynamics in southern Siberia: Chronology, forcing and feedbacks // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2010. V. 296 (1-2). P. 185-198.

Brauer A., Haug G.H., Dulski P., Sigman D.M., Negendank J.F.W. An abrupt wind shift in western Europe at the onset of the Younger Dryas cold period // *Nature Geoscience*. 2008. V. 1. P. 520-523.

Demske D., Heumann G., Granoszewski W., Bezrukova E., Oberhansli H. Late Glacial and Holocene vegetation and regional climate variability evidenced in high-resolution pollen records from Lake Baikal // *Global and Planetary Change*. 2005. V. 46. P. 255-279.

Karabanov E., Williams D., Kuzmin M., Khursevich G., Prokopenko A., Solotchina E., Fedenya S., Kerber E., Gvozdkov A., Khlustov O., Bezrukova E., Letunova P. Ecological collapse of Lake Baikal and Lake Hovsgol ecosystems during the Last Glacial and consequences for aquatic species diversity // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2004. V. 209. P. 227-243.

North Greenland Ice Core Project members. North Greenland Ice Core Project Oxygen Isotope Data, IGBP Pages/Word Data Center for Paleoclimatology Data Contribution Series №2004-059, NOAA/NGDC Paleoclimatology Program, Boulder CO, USA, 2004.

Prokopenko A.A., Williams D.F., Karabanov E.B., Khursevich G.K. Response of Lake Baikal ecosystem to climate forcing and $p\text{CO}_2$ change over the last glacial-interglacial transition // *Earth and Planetary Science Letters*. 1999. M. 172. P. 239–253.

Rose K.A., Sikes E.L., Guilderson T.P., Shane Ph., Hill T., Zahn R., Spero H.J. Upper-ocean-to-atmosphere radiocarbon offsets imply fast deglacial carbon dioxide release // *Nature*. 2010. V. 466. P. 1093-1097.

Sun Q., Wang S., Zhou J., Chen Z., Shen J., Xie X., Wu F., Chen P. Sediment geochemistry of Lake Daihai, north-central China: implications for catchment weathering and climate change during the Holocene // *Journal of Paleolimnology*. 2010. V. 43. P. 75-87.

Tarasov P., Bezrukova E., Karabanov E., Nakagawa T., Wagner M., Kulagina N., Letunova P., Abzaeva A., Granoszewski W., Riedel F. Vegetation and climate dynamics during the Holocene and Eemian interglacials derived from Lake Baikal pollen records // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2007. V. 252. P. 440-457.

Tarasov P., Bezrukova E., Krivonogov S. Late Glacial and Holocene changes in vegetation cover and climate in southern Siberia derived from a 15 kyr long pollen record from Lake Kotoke // *Climate of the Past*. 2009. V. 5. P. 285-295.

Vescovi E., Ravazzi C., Arpentini E., Finsinger W., Pini R., Valsecchi V., Wick L., Ammann B., Tinner W. Interactions between climate and vegetation during the Lateglacial period as recorded by lake and mire sediment archives in Northern Italy and Southern Switzerland // *Quaternary Science Reviews*. 2007. V. 26. P. 1650-1669.

РОЛЬ РИЗОСФЕРНЫХ БАКТЕРИЙ В БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, МЫШЬЯКА И БИОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕХНОГЕННЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

Белоголова¹ Г. А., Гордеева¹ О. Н., Соколова² М. Г.

¹ *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: gabel@igc.irk.ru*

² *Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, Иркутск, e-mail: SokolovaMG@sifibr.irk.ru*

В настоящее время активно развиваются новые биотехнологии в растениеводстве с применением микроорганизмов. Это направление ориентировано на сокращение применения азотных, фосфорных удобрений и отказ от опасных для здоровья человека пестицидов [Минеев, 1990]. В то же время, существуют данные о том, что инокуляция растений ризосферными бактериями может увеличивать риск аккумуляции тяжелых металлов в растениях, выращиваемых на загрязненных техногенных почвах [Khan, 2005]. В этом плане проблема мало изучена. Целью наших исследований явилось изучение особенностей поведения As, Cd, Pb и элемента питания растений фосфора в системе «почва – растение» на техногенных почвах при внесении живых почвенных бактерий в составе биопрепаратов азотобактерина, фосфобактерина и кремнебактерина.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись почвы и выращенные на них растения (овес, горох, салат, редис), для которых изучены закономерности распределения As, тяжелых металлов Cd, Pb и биофильного элемента питания фосфора в зависимости от влияния на них ризосферных бактерий *Azotobacter* и *Bacillus*, входящих в состав биопрепаратов азотобактерина, фосфобактерина и кремнебактерина. Биопрепараты являются экологически чистыми, нетоксичными, безопасными для человека и животных стимуляторами роста растений [Вайшля и др., 2006, 2007; Соколова и др., 2009]. Разработаны они в Томском государственном университете и предложены для апробации в агроклиматических условиях Южного Прибайкалья на базе Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН.

Выращивание растений проведено в фитотроне на почвах, отобранных из техногенной зоны г. Свирска, расположенном на берегу р. Ангары (Южное Прибайкалье). Почвы были взяты на различном удалении от основного источника загрязнения, бывшего Ангарского металлургического завода (АМЗ) по производству мышьяка, расположенного в черте города. Для производства мышьяка в военных целях использовали руду Дарасунского золоторудного месторождения, в состав которой входило большое количество разнообразных микроэлементов, большинство из которых являются элементами-токсикантами для живых организмов. Завод был заброшен с 1949 года и оставался основным источником загрязнения окружающей среды.

По результатам эколого-геохимических исследований, проведенных ранее в этом городе, были выявлены участки интенсивного загрязнения мышьяком и тяжелыми металлами различных природных объектов (почва, растения, животные и биосубстраты человека) в концентрациях, значительно превышающих санитарные нормы [Белоголова и др., 2009; Гордеева и др., 2010]. Загрязнение почв распространено не только на территории бывшего Ангарского завода по производству мышьяка, но и на большую часть города. В центральной части этой аномалии загрязнение грунтов и почв мышьяком, свинцом и другими тяжелыми металлами во много раз превышает ПДК.

Почвы для модельного эксперимента отобраны из гумусового горизонта «А» на условно фоновом участке 1, расположенном в 15 км от г. Свирска, – из пахотных почв, на участке 2 – из садово-огородных почв (в 500 м от источника загрязнения) и на участках 3, 4 –

в 100 и 10 м от АМЗ. На максимально загрязненном участке 4 гумусовый горизонт сформирован на технозомах, на участке 3 развиты карбонатно-дерновые почвы.

Каждая проба почв разделена на исходную (контроль) и обработанную биопрепаратами (опыт), на которых проведено выращивание растений в одинаковых условиях.

Растения не достигли зрелого состояния, так как на максимально загрязненных техногенных почвах после 35 дней роста они начали высыхать. Для анализа использовали растения, высушенные до воздушносухого состояния. Из почв, на которых выросли растения, проведена экстракция тяжелых металлов, мышьяка и фосфора с помощью этилендиаминтетраацетата (ЭДТА).

Для определения массовой доли As, Pb, Cd в пробах использовали метод атомной абсорбции, для анализа растений – метод ISP-MS. Определение фосфора выполнено методом спектрофотометрии.

Результаты исследований

Результаты распределения тяжелых металлов (Pb, Cd), мышьяка и фосфора в почвах по валовым содержаниям и в вытяжке ЭДТА показаны в табл. 1.

Таблица 1.

Распределение содержаний As, Pb, Cd в исходной почве (контроль) и с добавлением бактерий (опыт) в зоне влияния АМЗ г. Свирска и на фоновом участке, мг/кг.

Характеристика проб	As		Pb		Cd		P
	Вал	ЭДТА	Вал	ЭДТА	Вал	ЭДТА	ЭДТА
Фоновый участок 1							
Контроль	30	2	23	1.4	0.25	0.10	2190
Опыт	30	2	18	1.2	0.3	0.17	2027
500 м Участок 2							
Контроль	100	46	135	33.6	0.4	0.19	734
Опыт	70	29.4	154	25.9	0.4	0.22	495
100 м Участок 3							
Контроль	213	200	49	5.8	0.36	0.11	2300
Опыт	115	68.6	33	3.6	0.28	0.12	1988
10 м Участок 4							
Контроль	3100	246	1260	74.9	5.1	1.7	3047
Опыт	2640	443	2100	115.5	4.7	3.4	3234
ОДК	10	–	32-130	–	0.5-2.0	–	–

Примечание: расстояние от отвалов АМЗ 10, 100, 500 м. Жирным шрифтом выделено повышенное содержание элементов по фракции ЭДТА при сопоставлении контрольного и опытного эксперимента на одном участке. ОДК – ориентировочно допустимая концентрация [Контроль ..., 1998].

Максимально высокие валовые содержания As, Cd, Pb установлены в техногенных почвах вблизи отвалов мышьяка в десятки и сотни раз превышающие ОДК. На удалении от источника загрязнения содержания их снижаются. Повышенные концентрации элементов по фракции ЭДТА могут указывать на возможность образования органических хелатных форм, большая часть из которых может быть доступна для аккумуляции в растениях и микроорганизмах. В результате микроорганизмы могут способствовать образованию трудно растворимых слабо подвижных органических фракций с тяжелыми металлами.

По результатам вытяжки ЭДТА отмечено влияние ризобактерий на величину концентрации тяжелых металлов и мышьяка в почвах. Содержания кадмия имеют тенденцию незначительно увеличиваться в хелатной фракции ЭДТА почв, обработанных бактериальными препаратами на всех участках, но максимальное значение кадмия в этом случае установлено в опыте на участке 4 (табл.1). Для остальных элементов – As, Pb и P

отмечается уменьшение содержаний в вытяжках ЭДТА в случае внесения ризобактерий в почву, за исключением максимально загрязненной почвы, отобранной вблизи (10 м) от источника загрязнения, где наблюдается обратная зависимость. На фоновом участке прослеживаются незначительные изменения между контрольным и опытным вариантом. Несмотря на то, что ризобактерии способствуют накоплению хелатных фракций тяжелых металлов и мышьяка в техногенных почвах, отобранных вблизи отвалов, концентрация данных элементов в растениях, выращенных на этих почвах, резко уменьшается в случае бактериализации почвы (табл. 2).

Таблица 2.

Содержание химических элементов в растениях (на сухое вещество, мг/кг),
выращенных на техногенных и фоновых почвах

Растения	10 м от отвалов, участок 4				Фоновый участок 1			
	As	Pb	Cd	P%	As	Pb	Cd	P%
	контроль				контроль			
Салат	101	51.1	9.3	0.97	0.447	0.190	0.35	0.9
Редис	79.7	25.3	3.01	0.95	0.170	0.280	0.33	1.6
Горох	18.7	5.04	1.11	1.4	0.110	0.016	0.31	1.4
Горох корень	110	27.7	6.18	0.89	0.250	0.020	0.22	0.7
Овес	19.2	0.82	0.85	2.2	0.079	0.029	0.13	1.5
Овес корень	120	40.6	1.44	0.6	0.082	0.046	0.15	1.0
	опыт				опыт			
Салат	109	62.1	2.98	1.0	0.740	0.261	0.38	1.4
Редис	7.7	1.89	0.25	1.8	0.830	0.246	0.51	1.3
Горох	11.8	2.90	0.86	1.4	1.12	0.067	0.61	1.5
Горох корень	2.28	0.96	0.15	1.0	0.78	0.052	0.67	1.5
Овес	14.8	1.71	0.88	1.7	0.67	0.049	0.23	1.8
Овес корень	30.7	8.26	0.85	0.6	0.7	0.047	0.23	0.7

Примечание: контроль – исходная почва; опыт – почва с добавлением бактерий. Жирным шрифтом выделено повышенное содержание при сопоставлении контрольного и опытного экспериментов.

Это может указывать на способность ризобактерий переводить подвижные соединения тяжелых металлов и мышьяка в связанные и труднодоступные для растений формы в случае сильно загрязненных почв. Не случайно в опыте вытяжки ЭДТА из почв участка 4 установлены максимальные содержания тяжелых металлов, которые, по-видимому, под влиянием ризосферных бактерий ограничивают подвижность и аккумуляцию тяжелых металлов и мышьяка в растениях за счет их адсорбции почвенными бактериями. В результате чего резко снижается аккумуляция элементов-токсикантов в растениях под влиянием ризобактерий (табл. 1, 2).

На фоновых почвах с низким содержанием тяжелых металлов и мышьяка получена противоположная закономерность. Содержания As, Cd, Pb в растениях увеличены в опытном эксперименте, но величина основных элементов-токсикантов в растениях и почвах здесь на порядок ниже относительно техногенных (табл. 2), что подтверждалось и ранее [Белоголова и др., 2011]. Эти факты указывают на то, что почвенные бактерии могут значительно влиять на миграцию химических элементов в системе «почва-растение». Известно, чем ниже содержания тяжелых металлов, тем выше энергия их взаимодействия с органическими комплексами [Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989]. В нашем эксперименте наблюдается такая же закономерность. В диапазоне низких содержаний тяжелых металлов на почвах фонового участка ризобактерии способствуют накоплению тяжелых металлов и мышьяка в виде подвижных хелатных форм, способных легко поступать в растения. В результате чего, в опытном эксперименте наблюдается увеличение концентрации тяжелых металлов и мышьяка в растениях, но только в диапазоне низких содержаний. При высоких содержаниях

тяжелых металлов в почве бактерии обладают способностью блокировать этот процесс (табл. 2).

В отличие от тяжелых металлов и мышьяка, у фосфора сохраняется общая тенденция накопления его в растениях под влиянием ризосферных бактерий в условиях различного загрязнения почв, где основную роль, по-видимому, играет фосфобактерин. Снижение концентраций фосфора в растениях в некоторых случаях может быть обусловлено межэлементным его взаимодействием с повышенными содержаниями тяжелых металлов и мышьяка в растениях.

Иммобилизация тяжелых металлов и мышьяка в растениях зависит от их вида и органов. Максимальное их накопление прослеживается в салате и корневых частях растений.

Максимальная подвижность в системе «почва–растение» установлена для кадмия, которая еще больше может увеличиваться под влиянием ризосферных бактерий. Минимальной мобильностью и биодоступностью в этой системе обладает свинец, на что указывают их коэффициенты биологического поглощения.

Проведенные исследования позволили установить некоторые принципы влияния ризосферных бактерий на мобилизацию и иммобилизацию тяжелых металлов и мышьяка в системе «почва–растение» в условиях техногенеза и выделить основные факторы, влияющие на их миграцию. Главное, установлена способность изученной группы ризосферных бактерий к биосорбции тяжелых металлов и мышьяка из загрязненных ими почв, что может иметь большое практическое значение при использовании новых биотехнологий в растениеводстве и для фиторемердиации почв.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Томского госуниверситета О. Б. Вайшля и А.А. Ведерниковой за предоставленную возможность исследования биопрепаратов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-05-00-257.

Литература

Белоголова Г.А., Гордеева О.Н., Коваль П.В., Джао К.Х., Гао Г.Л. Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в техногенно трансформированных черноземах Южного Приангарья и Северо-Восточного Китая // Почвоведение, 2009. № 4. С. 1-12.

Белоголова Г.А., Соколова М.Г., Пройдакова О.А. Влияние почвенных бактерий на поведение химических элементов в системе «почва–растение» // Агрохимия. 2011. №9. С. 89-97.

Вайшля О.Б., Ведерникова А.А., Бондаренко А.П. Микробиологические аспекты гипергенеза. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2007. – 288 с.

Вайшля О.Б., Трифонова Н.А., Ведерникова А.А. Мобилизация кремния и фосфора бактериями биопрепаратов «Кремнебактерин» и «Фосфобактерин» // Матер. XXI межд. научн. конф. Томск, 2006. Т. II. С. 349-351.

Гордеева О.Н., Белоголова Г.А., Гребенщикова В.И. Распределение и миграция тяжелых металлов и мышьяка в системе «почва–растение» в условиях г. Свирска (Южное Прибайкалье) // Проблемы региональной экологии. 2010. №3. С. 108-113.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / под ред. Исаева Л. К. – СПб: эколого-аналитический информационный центр «Союз», 1998. – 896 с.

Минеев В. Г. Химизация земледелия и природная среда. – М.: Агропромиздат, 1990. 287 с.

Соколова М.Г., Акимова Г.П., Хуснидинов Ш.К. Изучение эффективности ассоциативных бактерий биопрепаратов на различных овощных культурах // Агрохимия, 2009. № 7. С. 54-59.

Khan A.G. Role of soil microbes in the rhizospheres of plants growing on trace metal contaminated soils in phytoremediation // J. Trace Elem. Med. Biol. 2005. V. 18. P. 355-364.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ТИПОВ САПРОПЕЛЕЙ ОЗ. КИРЕК (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ) ВО ВРЕМЕННОЙ ШКАЛЕ ГОЛОЦЕНА

Бобров¹ В.А., Богуш¹ А.А., Леонова¹ Г.А., Прейс² Ю.И., Кривоногов¹ С.К.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: bobr@igm.nsc.ru*

²*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск,
e-mail: preisyui@rambler.ru*

В озере Кирек, расположенном в таежной полосе юга Томской области, за период голоцена накопились большие объемы (2.2 млн. м³) сапропелей, причем шло образование двух их типов – органожелезистых в центральной части озера и известковистых – по периферии [Джабарова, Немерович-Данченко, 1982]. Основной задачей нашего исследования стало выявление геохимической характеристики (микроэлементного состава) основных типов сапропелей и их распространенности в осадочной толще голоценовых отложений. Материалом стали 6.2- и 3.6-метровые керны, поднятые ударным бурением в точках с координатами (56° 11' 93" с.ш., 84° 23' 22" в.д.) и (56° 10' 93" с.ш., 84° 22' 94" в.д.), глубины от поверхности дна составляли в точках бурения 5 и 7 м соответственно. На основе радиоуглеродного датирования определены возраста поднятых осадков оз. Кирек [Бобров и др., 2012]: для 6.2-метрового керна (12 тыс.л.н.) даны шесть датировок через каждые 90 см поднятого керна, для 3.6-метрового керна (8.6 тыс.л.н.) получены две датировки.

В настоящее время поверхность дна оз. Кирек на прибрежных участках покрыта ковром водной растительности (макрофитами), которые исчезают на глубинах в 5-7 м, где накапливается планктоногенный детрит, оставаясь во взвешенном состоянии десятки лет (по присутствию ¹³⁷Cs и атмосферного ²¹⁰Pb). На прибрежных участках формировался высокоизвестковистый сапропель (Ca/Fe=150) за счет разложения биомассы макрофитов. Органожелезистый сапропель (Ca/Fe=0.25) формировался за счет отмирания биомассы фито- и зоопланктона, заселявшего водное пространство озера [Леонова и др., 2011]. На переходных глубинах (3.5-4.5 м) формировался сапропель смешанного генезиса, который является разновидностью известковистого сапропеля (Ca/Fe=6).

Геохимическая специфика каждого из трех типов сапропелей охарактеризована средними содержаниями 31 химического элемента на основе данных ААС, ИНАА и РФА-СИ (табл. 1). Для сравнения приведен глинистый сланец по [Li Yu.-h., 1991]. Выполнено сканирование двух кернов сапропеля (6.2 м и 3.6 м) по методике, подробно изложенной в работах [Phedorin, Goldberg, 2005; Гольдберг и др., 2008]. В результате сканирования получены сплошные, без пропусков, записи спектров РФА-СИ, по которым определены концентрации 8 химических элементов в каждом из 9300 микрогоризонтов 6.2-метрового керна (рис.1) и 9 химических элементов в каждом из 1800 микрогоризонтов 3.6-метрового керна (рис.2). Геохимическая характеристика сапропелей была взята за основу расшифровки записей сканирования с целью выявления распространенности сапропеля в микрогоризонтах кернов и стабильности условий его формирования в голоцене. В осадке 6.2-метрового керна (рис.1) на протяжении всего голоцена преобладает известковистый низкожелезистый сапропель. Высокие отношения Ca/Fe (более 100 отн. ед.) и высокие значения Ca (Sr) в микрогоризонтах указывают на высокую распространенность известковистого сапропеля первого типа (90%) в разрезе 6.2-метрового керна. Концентрации литогенных элементов (Ti, Rb, Zr, Ga) в слоях не достигают величин, допускающих сколько-нибудь значимый привнос кальция с терригенным материалом, а низкие концентрации железа исключают хемогенный вариант обогащения кальцием. Таким образом, по-нашему мнению, подтверждается биогенная природа карбоната кальция в известковистом сапропеле оз. Кирек [Бобров и др., 2012].

Таблица 1.

Содержание элементов (мг/кг, % сухой массы) в сапропелях оз. Кирек

Элемент	Сапропель высоко- известковистый, (Тип 1)	Сапропель известковистый, (Смешанный тип)	Сапропель органожелезистый (Тип 2)	Кларки в глинистом сланце [Li Yu.-h., 1991]
Зольность, %	90	70	47	≈ 100
Na, %	0.1	0.16	0.1	0.96
Mg, %	0.2	0.33	0.5	1.5
P, %	0.15	0.075	0.88	0.07
K, %	0.5	3.6	1.8	2.66
Ca, %	34	18	3.8	1.6
Ti, %	0.01	0.19	0.16	0.46
Mn, %	0.05	0.02	0.69	0.08
Fe, %	0.23	3	16	4.7
Sc, мг/кг	2	2.8	1.8	13
Cr, мг/кг	5	20	15	90
Co, мг/кг	3	6.7	6.0	19
Ni, мг/кг	6	27	26	68
Cu, мг/кг	6	76	66	45
Zn, мг/кг	24	72	90	93
As, мг/кг	23	15	92	13
Br, мг/кг	34	155	140	20
Rb, мг/кг	15	27	25	140
Sr, мг/кг	900	350	130	300
Y, мг/кг	6	13	9.0	26
Zr, мг/кг	32	44	30	160
Nb, мг/кг	2	2	1.8	11
Mo, мг/кг	6	6	7	2.6
Cd, мг/кг	0.5	0.5	0.5	0.3
Cs, мг/кг	2	1.0	1.0	5.0
Ba, мг/кг	400	220	125	580
La, мг/кг	4	5.6	4.2	32
Ce, мг/кг	10	11.7	10.5	70
Hf, мг/кг	0.5	0.83	0.57	4.6
Pb, мг/кг	10	13	25	20
Th, мг/кг	1	1.5	1.3	12
U, мг/кг	0.5	0.8	1.0	3.7
Ca/Fe	150	6	0.25	0.55

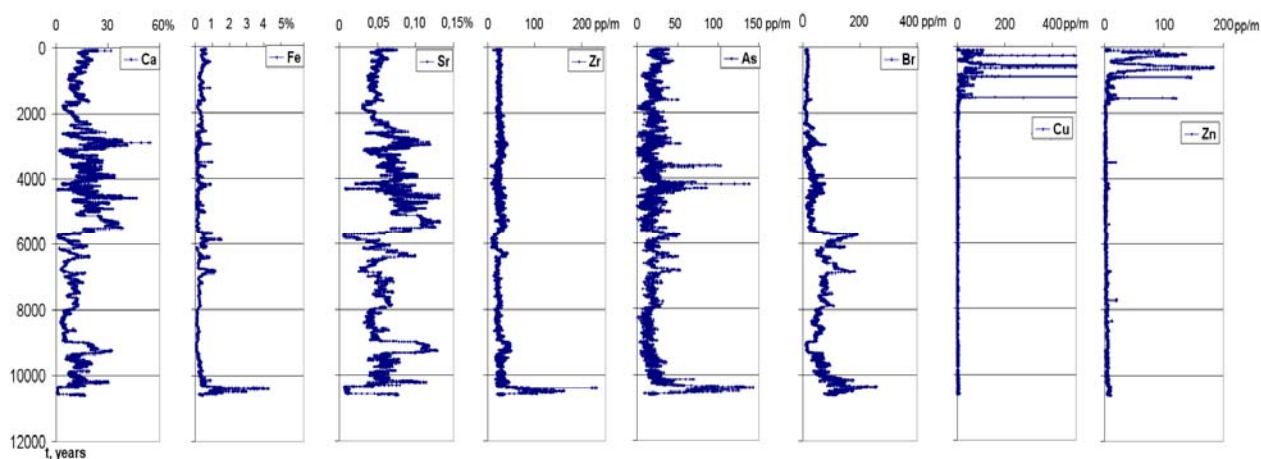


Рис. 1. Распределение химических элементов по микрогоризонтам 6.2-метрового керна сапропеля оз. Кирек во временной шкале.

Результаты сканирования 3.6-метрового керна графически представлены на рис.2. Видно, что по глубине разреза присутствуют два типа сапропеля: с интервала 305-220 см (7-4 тыс. л.н.) преобладал органожелезистый сапропель с низким отношением Ca/Fe (<1). Его формирование было возможным в глубоководной части озера. Высокие концентрации Fe и повышенные содержания Mn, As и Br в органожелезистом сапропеле свидетельствуют о сорбционных свойствах планктоногенного детрита, на основе которого формировался этот тип сапропеля. С горизонта 220 см происходит смена органожелезистого типа сапропеля на известковистый (смешанный тип) с отношением Ca/Fe ≤ 6 , который залегает в интервале 180-220 см и выше, что показано нашими более ранними исследованиями верхних 180 см керна с 10-см шагом опробования [Леонова и др., 2011].

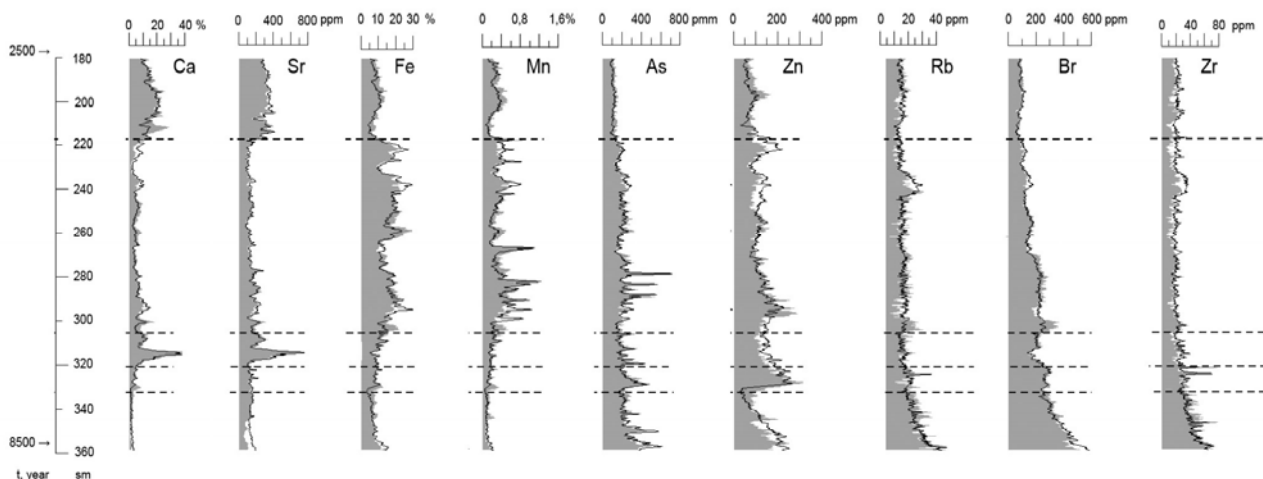


Рис. 2. Распределение химических элементов по микрогоризонтам в интервале 180-360 см по глубине 3.6-метрового керна сапропеля оз. Кирек.

Определены средние скорости накопления осадка и средние значения концентраций 13 элементов в основные климатические периоды голоцена согласно [Бобров и др., 2012]. Средние скорости накопления осадка менялись от 0.108 см/год в пребореальный период голоцена до 0.023 см/год в атлантический период, оставались довольно высокими в суббореальный период – 0.090 см/год и снижались в субатлантический до 0.038 см/год.

Авторами начаты исследования процессов диагенетического преобразования сапропелевых толщ, накопившихся в центральной и периферической частях оз. Кирек, и, в частности, изучение процессов аутигенного минералообразования. В процессе диагенеза происходит существенное преобразование материала сапропеля, в том числе значительное разложение и преобразование органического вещества, которое представлено в виде гелей, коллоидов и пленок. При разложении органического вещества происходит формирование восстановительных обстановок в отдельных микрогоризонтах сапропеля, что благотворно влияет на формировании сульфидов железа (пирита).

На рис. 3 представлена СЭМ-фотография неконсолидированного донного осадка из центральной части оз. Кирек с глубин 6-7 м, в котором происходит формирование сульфидов железа. Хорошо видно, что сульфиды железа образуют отдельные кристаллы с ромбодипирамидальной формой. Размер отдельных кристаллов варьируется от 0.5 до 1.5 мкм (рис. 3, точка 1). Также происходит обильное переотложение аморфного кремнезема, который, скорее всего, формируется в процессе разрушения кремнистых скелетов диатомовых водорослей (рис. 3, точка 2).

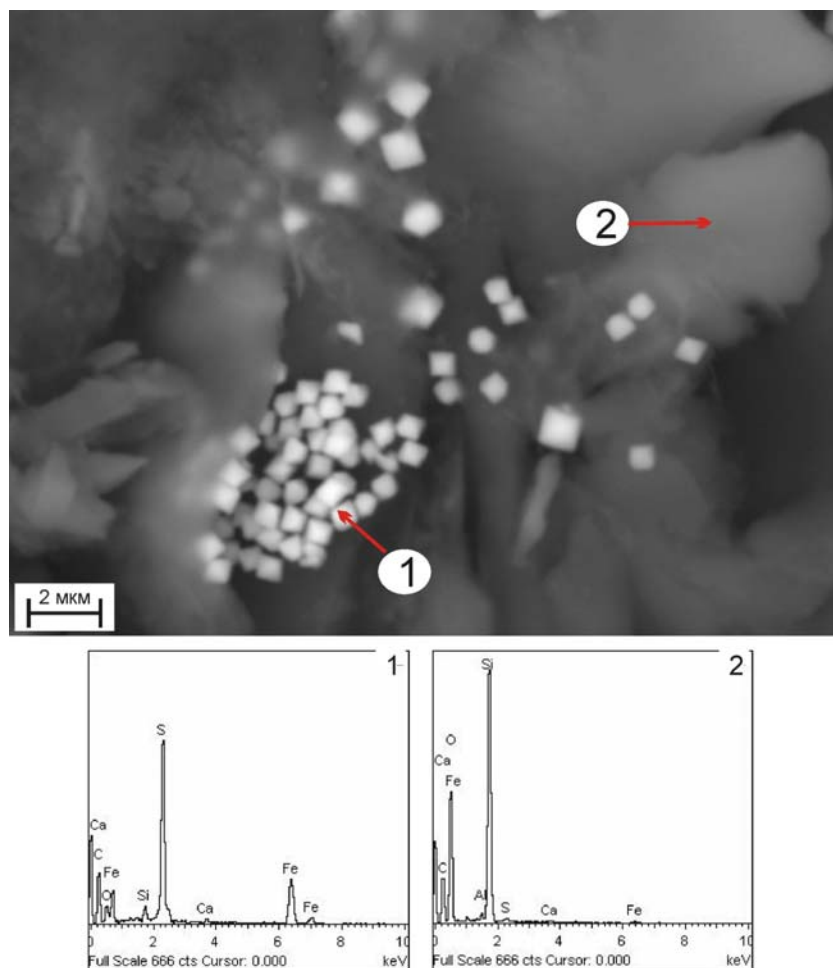


Рис. 3. СЭМ-фотография органического материала сапропеля озера Кирек с ЭДС-спектрами химического состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-05-00655-а и №11-05-12038-офи-м-2011).

Литература

Бобров В.А., Федорин М.А., Леонова Г.А., Маркова Ю.Н., Орлова Л.А., Кривоногов С.К. Исследование элементного состава образцов сапропеля озера Кирек (Западная Сибирь) методом РФА СИ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 5. С. 90-96.

Гольдберг Е.Л., Федорин М.А., Чебыкин Е.П., Хлыстов О.М., Жученко Н.А. Декадно-разрешенная летопись отклика Восточной Сибири на резкие климатические изменения в Атлантике за последний ледниково-межледниковый цикл // Доклады Академии наук. 2008. Т. 421. № 4. С. 542-545.

Джабарова Н.К., Немерович-Данченко Л.А. Физико-химическая характеристика сапропелей озера Кирек // Курортные ресурсы и санаторно-курортное лечение в Сибири. Томск, 1982. С. 31-36.

Леонова Г.А., Бобров В.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А., Кривоногов С.К. Биогенный вклад микроэлементов в органическое вещество современных озерных сапропелей (на примере оз. Кирек) // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 2. С. 115-131.

Li Yuan-hui. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // Geochim. Et. Cosmochem. Acta. 1991. V. 55. P. 3223-3240.

Phedorin M.A., Goldberg E.L. Prediction of absolute concentrations of elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Sect. A. 2005. V. 543. P. 274-279.

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОБОСНОВАНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ХРАНИЛИЩ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., Ковалев В.П.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, г. Новосибирск,
e-mail: boguslav@igm.nsc.ru*

Проблема оценки влияния промышленности на окружающую среду, в сфере при прогнозировании таких воздействий, далека от решения. В первую очередь это касается предприятий топливно-ядерного цикла. В настоящее время при изучении влияния хранилищ и отстойников радиоактивных отходов господствует «инженерная» парадигма, в рамках которой проектировщикам ставится задача возведения экологически неоправданных и экономически нерентабельных многослойных бетон-металло-пластиковых конструкций. В то же время накоплены многочисленные данные, позволяющие взглянуть на такие объекты с позиций их сравнения с природными геохимическими аномалиями.

При оценке безопасности существующих хранилищ и образованных вокруг них аномалий необходимо сформулировать унифицированный подход, который должен сводиться к построению модели, учитывающей процессы, происходящие в хранилище и на его контакте с вмещающими средами, изменение направленности этих процессов и их интенсивности при возможных климатических изменениях. Доказательством долгосрочной безопасности хранилища будет соответствие модели граничным условиям, установленным природой для фоновых обстановок. В основу предложенной модели должно быть положено:

- изучение фонового состояния прилегающих ландшафтов, сформировавшихся геохимических обстановок и возможных геохимических барьеров;
- экспериментальное изучение вмещающих грунтов и их поглонительных свойств;
- термодинамическое моделирование для определения лабильных и устойчивых химических форм радионуклидов при смене Eh-pH условий;
- геоинформационное и гидродинамическое моделирование с целью определения направления возможного движения потока загрязнений, скорости миграции и участков, на которых могут образовываться вторичные аномалии.

Как пример комплексной оценки можно привести изучение воздействия пункта временного хранения твердых радиоактивных отходов (ТРО), выполненное коллективом сотрудников ИГМ СО РАН для ОАО «ПО«ЭХЗ»» г. Зеленогорск.

Хранилище представляет собой серию земляных траншей длиной от 15 до 100 м, шириной 3.5-4.0 м и глубиной до 3-х м. Сверху ТРО в траншеях перекрыты слоем суглинков мощностью 1.0-1.5 м. Радионуклидный состав представлен изотопами U^{238} , U^{235} , U^{234} . Химические формы нахождения урана – его четырех- и шестивалентные оксиды. Эксплуатация сооружения начата в 1981, завершена в 2008 году. Хранилище представляет собой объект, миграция из которого загрязняющих элементов в окружающую среду возможна только с грунтовыми водами в растворенном виде. Изоляция, возведенная над ними сверху, полностью исключает появление других агентов миграции, как-то: поверхностный снос, эоловый перенос и т.д. Пологий рельеф поверхности исключает формирование поверхностного стока, способного привести к линейной либо плоскостной эрозии.

План и разрез участка показаны на рис. 1. Хранилище расположено среди пачки суглинков четвертичного возраста (на участке мощность составляет ~ 10 м). Толща суглинков не однородна по составу и включает в себя маломощные прослойки супесей и песков, поэтому суглинки не являются надежным водоупором, а представляют, скорее, слой с затрудненной фильтрацией. Этим объясняется подъем уровня водоносного горизонта над подошвой слоя суглинков. Расстояние от подножия хранилища до водоносного горизонта составляет 1-1.5 метра в зависимости от сезона и обводненности года. В пик половодья, в отдельные годы, на юго-западной части территории не исключено подтопление грунтовыми

водами. Снижение уровня грунтовых вод (УГВ) отмечается в северном направлении по направлению реки Кан, излучина которой находится на расстоянии 1,2 км.

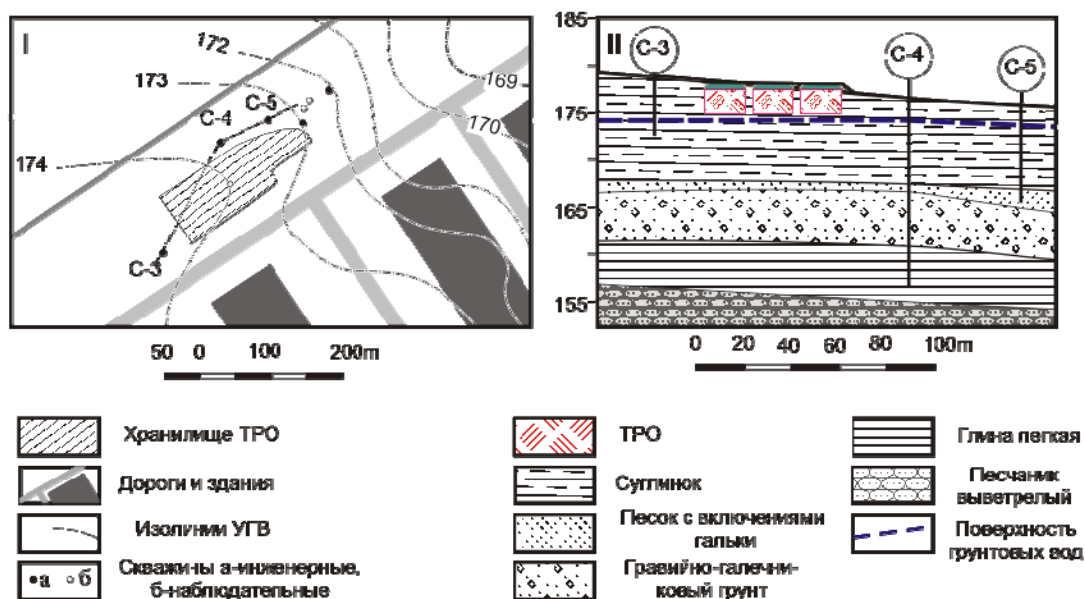


Рис 1 Схема размещения (I) и разрез (II) участка хранилища ТРО.

На первом этапе было проведено натурное обследование участка, определение интенсивности гамма-излучения на поверхности. Для определения выноса урана за контуры хранилища были пробурены пять скважин глубиной от 10 до 22 метров, из которых с интервалом 0.5 м отбирались пробы грунта и вода из водоносного горизонта. Также пробы воды отбирались из мониторинговых скважин, расположенных в центре хранилища и по направлению стока. Проведено опробование почвенного покрова участка. Всего было отобрано более 70 проб грунта и 14 проб воды (в два гидрологических сезона).

Таблица 1

Содержания ряда элементов в основных типах грунтов.

Порода	Суглинки				Пески и галечники				Глины			
	Ср.	Max	Min	N	Ср.	Max	Min	N	Ср.	Max	Min	N
Fe, %	3.7	6.1	1.8	61	2.9	4.1	1.1	5	2	3.1	0.48	7
V, г/т	122	229	60	61	221	284	105	5	136	289	81	7
Cr, г/т	100	198	25	61	92.1	153	23	5	72.7	207	16	7
Ni, г/т	60.7	100	34	61	66	91	33	5	52.9	79	26	7
Cu, г/т	40.3	62	26.6	61	80	115	45	5	52.2	103	27	7
Zn, г/т	99.5	415	57	61	140	188	63	5	88.3	167	40	7
Sr, г/т	394	500	244	61	90.9	101	85	5	240	434	87	7
Mo, г/т	1.2	2.8	0.76	61	1.1	1.5	0.64	5	1.5	2.2	0.74	7
Cd, г/т	0.58	1.7	0.14	61	0.5	0.82	0.23	5	0.55	0.79	0.24	7
Sn, г/т	3	5.7	1.4	61	5.1	6.2	2	5	2.4	6.1	0.99	7
Pb, г/т	16.2	26.2	11.5	61	28.3	32.5	20.3	5	22.1	46	11.1	7
Th, г/т	8.7	11.5	4.2	61	18.3	23.8	4.2	5	8.9	19.3	4	7
U, г/т	2.74	4.4	1.1	61	4.34	6	2.9	5	2.24	5.4	0.78	7

Водные пробы анализировались в аналитическом центре ИГМ СО РАН методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) и атомно-эмиссионным спектрометрическим с индуктивно-связанной плазмой ИСП-АЭ (IRIS Advantage). Анионный

состав определялся электрохимическими, потенциометрическим, колориметрическим нефелометрическим и объемными методами. Твердые пробы анализировались методом рентгено-флуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения с регистрацией на Si(Li)-детекторе на станции элементного анализа ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН. Часть проб была проанализирована методами многоканальной гамма-спектрометрии (ИГМ СО РАН) и альфа-спектрометрии (ЛООС ОАО «ПО «ЭХЗ»).

Из анализа полученных результатов можно сделать вывод об отсутствии эмиссии радионуклидов за пределы контура хранилища ТРО. Концентрации урана в грунтах находятся в интервале фоновых концентраций, измеренных выше потока грунтовых вод (табл. 1). Возрастание концентрации урана в отдельных точках всегда сопровождается увеличением концентрации тория, что однозначно указывает на флуктуации фона связанные с неоднородностью распределения акцессорных минералов (рис. 2). Торий-урановое отношение для суглинков составляет 3.38, 4.18 для песков и галечников и 4.65 для глин. Содержания урана в водах, в том числе и в скважине, расположенной на территории хранилища, находятся в интервале 0.9-2 мкг/л и также соответствуют фоновым водам [Гаськова и др., 2011]. Колебания интенсивности гамма-поля на участке хранилища и прилегающей территории не выявляет надфоновых аномалий.

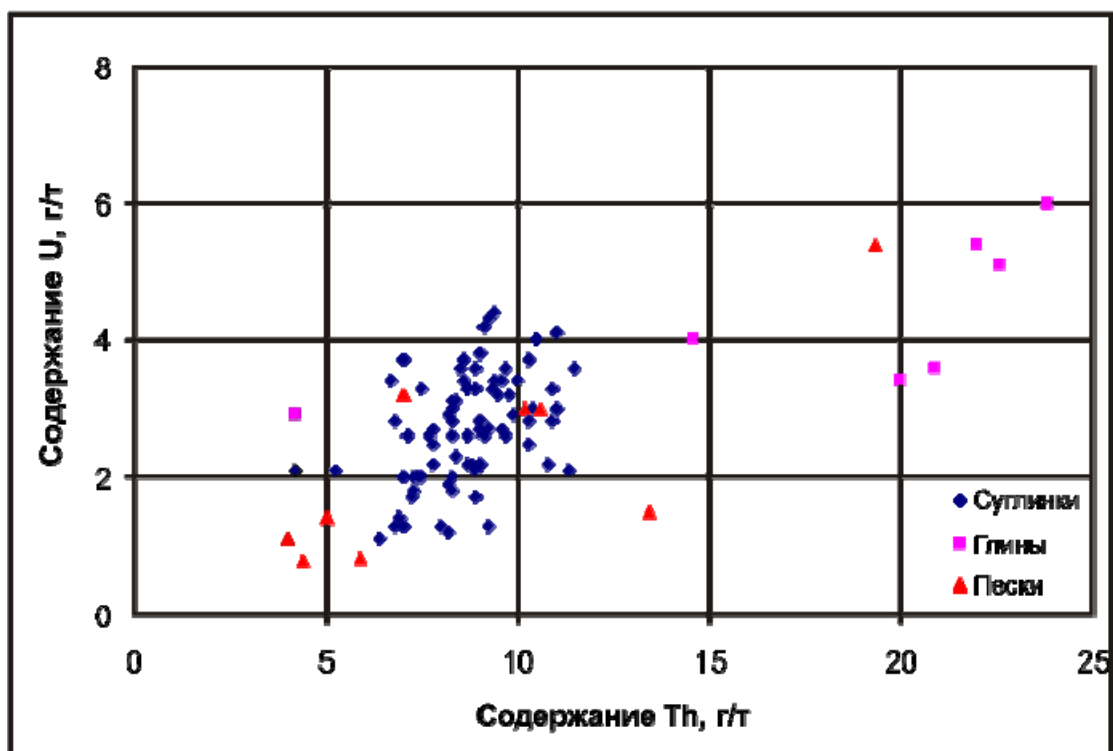


Рис. 2 Th-U диаграмма грунтов в районе размещения хранилища ТРО

Для определения буферных характеристик вмещающих пород экспериментально определялась поглощающая способность вмещающих грунтов. В пробах суглинков она достигает 94 мг/100 г; грунты глеевого горизонта способны осадить урана до 99 мг/100 г породы. В проточном режиме, количественно оценены типы связывания урана с минеральной матрицей. Показано, что большая часть урана (до 96,1 %) образует устойчивые химические связи за счет механизмов ионного обмена и комплексообразования. При экспериментальном взаимодействии аналогов природных вод с матрицей, содержащей уран, отмечается низкий процент выщелачиваемости (до 0.04%), что объясняется преобладающими ионообменными и хемосорбционными механизмами связывания и удержания урана.

Моделирование процессов, протекающих в системе вода-порода, проведено с помощью термодинамических расчетов в гетерофазной 20-компонентной системе H-O-C-Cl-N-S-Al-Si-

Na-Ca-Mg-Mn-Fe-U-Co-Ni-Mo-Cu-Ba-Sr при 25°C и общем давлении 1 атм по алгоритму GIBBS с использованием встроенного банка термодинамической информации UNITHERM пакета программ NCh [Шваров, 1999]. Расчеты равновесий проводились в условиях систем вода-порода-газ, открытых по CO₂ и O₂. Рассматривались два сценария: «фоновый» (C_U 5 мкг/л, при этом реальное содержание не превышает 2.7 мкг/л) и «критический», при котором за контуры хранилища попадают растворы, содержащие до 50 мкг/л урана.

При взаимодействии раствора с металлическими конструкциями РАО (радиоактивных отходов), которые в модели приняты как Fe_(мет), и минимальном отношении т/ж ~ 0.001 окислительно-восстановительный потенциал резко снижается до Eh = -0.11 вольт. В твердой фазе вместе с доломитом появляются гематит (Fe₂O₃), уранинит UO_{2(тв.)} и др. Количества их виртуальны в пересчете на граммы, однако они отражают тот порог, при котором уже возможно появление соответствующих фаз в ощутимых количествах из более концентрированных растворов. Если даже в силу динамических причин (образование пленки гидроксидов железа на металлических РАО) реакция затормозится на данном этапе, то гидроксиды железа из семейства гематит-гетит-ферригидрит способны интенсивно адсорбировать уран из раствора. В случае прогрессирующей реакции взаимодействия грунтовых вод с Fe_(мет) и при возрастающем отношении т/ж = 0.002, окислительно-восстановительный потенциал еще снижается до Eh = -0.18 вольт. Таким образом, в случае растворения U-содержащих Fe-конструкций с кислородными углекислыми водами, в зависимости от степени протекания реакции и соотношения Fe_(мет)/O_{2(p-p)} в каждый момент времени, уран будет сорбироваться образующимися гидроксидами железа или восстанавливаться до U(IV). Ситуация принципиально не изменится при возрастании исходной концентрации урана, просто в системе будет возрастать количество твердой фазы (уранинит). Иными словами, при попадании в грунтовые воды высоких концентраций растворенного урана он будет тут же *in situ* оставаться в ближайшей зоне хранилища, обогащая вмещающие грунты на контакте.

Резюме. Сформировавшиеся гео- и гидрохимические условия в окружающей среде сооружений хранилища РАО препятствуют появлению мобильных форм урана, способных мигрировать сквозь вмещающие супеси и суглинки. Дополнительным благоприятным фактором является нахождение в отходах железного лома, который при окислении резко снижает окислительно-восстановительный потенциал системы, что способствует переходу урана из шести- в четырехвалентную форму, при этом подвижность урана падает на несколько порядков, а появляющиеся гидроксиды железа способны интенсивно адсорбировать уран из раствора. Таким образом, модельные расчеты подтверждают установленный эмпирически минимальный вынос урана за контуры хранилища, несмотря на отсутствие в системе хранилища инженерных барьеров и возможность контакта ТРО с грунтовыми водами первого горизонта. После исчерпания восстановительного потенциала железного лома и исчерпания сорбционной ёмкости гидроксидов, образующихся непосредственно на участке, мобильные формы урана будут осаждаться на вмещающих суглинках. В долгосрочной перспективе участок хранилища будет трансформироваться в аналог естественного уранового оруденения гидрогенного типа. Потенциальная опасность для окружающей среды может возникнуть только при несанкционированном извлечении РАО на поверхность.

Литература

Гаськова О.Л., Богуславский А.Е., Сиротенко Т.Г. Геохимический состав природных вод в районе расположения пункта хранения низкоактивных радиоактивных отходов // Водные ресурсы. 2011. №5. С. 553-563.

Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. №6. С. 646-652.

ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦИНКА, МЕДИ И СЕРЕБРА В ТОРФЯНИКЕ ВЫДРИНСКОГО БОЛОТА (БАЙКАЛЬСКИЙ РЕГИОН)

Богущ¹ А.А., **Леонова¹ Г.А.,** **Бобров¹ В.А.,** **Кузьмина² А.Е.,** **Кривоногов¹ С.К.,**
Аношин¹ Г.Н., **Мальцев¹ А.Е.**

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: annakhol@gmail.com*

²*Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, e-mail: kuzmina@lin.irk.ru*

Миграция химических элементов в биосфере осуществляется или при непосредственном участии живого вещества (биогенная миграция), или же она протекает в среде, геохимические особенности которой (O₂, CO₂, H₂S и т.д.) обусловлены живым веществом, как тем, которое в настоящее время населяет данную систему, так и тем, которое действовало в биосфере в течение геологической истории. Это очень важное положение А.И. Перельман предложил именовать законом Вернадского [Перельман, 1979]. В.И. Вернадский [1926, 1960] исследовал природные процессы как единое целое, учитывая как биогенную, так и абиогенную составляющую. Одной из важных функций живого вещества является концентрационная, которая сначала была описана В.И. Вернадским и затем дополнялась важными результатами многих ученых [Вернадский, 1960; Польшов, 1956; Виноградов, 1967]. Благодаря концентрационной функции живого вещества во многих живых организмах обособляются минеральные образования [Лапо, 1987]. Роль живого вещества в миграции элементов огромна, но к сожалению не всегда учитывается при исследовании некоторых природных процессов, например, минералообразовании в органогенных средах, таких, как торфа, сапропели, угли, черные сланцы и т.п. Хорошо известно, что в органогенных средах очень часто происходит значительное концентрирование таких элементов как Cu, Zn, Ag, Au и т.п. [Бернатонис, 1990; Беляев, Педаш, 1989; Юдович, Кетрис, 2004; Арбузов и др., 2004], но до сих пор еще плохо изучены механизмы этого процесса, в особенности роль живого вещества.

В данной работе хотелось бы более подробно остановиться на некоторых особенностях биоминералообразования в торфах и тем самым показать огромную роль живого вещества при концентрировании элементов. Объектом исследования послужил торфяник Выдринского болота, находящийся на территории Байкальского биосферного заповедника в 3-х километрах от устья р. Выдринка (Восточная Сибирь, Прибайкалье). Работа была выполнена на базе лаборатории «Геохимии благородных и редких элементов и экогеохимии» Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск).

В горизонтах торфяника верхового болота Выдринское, датируемого возрастом 11-10 тыс.л.н. выявлены аномально высокие концентрации цинка и меди (рис. 1). Показано, что эти элементы присутствуют внутри растительных клеток сфагнума в виде аутигенных сульфидов Zn и Cu с микронной размерностью [Бобров и др., 2011]. Поступление металлов в растительные субстраты, скорее всего, было обусловлено подпиткой глубинных термальных вод (сезонное колебание грунтовых вод, подтягивание глубинных термальных вод за счет капиллярных сил). Сам растительный субстрат, как губку, может легко впитывать грунтовые воды и концентрировать элементы. Можно предположить несколько путей формирования сульфидов. Это может быть связано с тем, что растительная клеточная оболочка обладает неровной поверхностью и на ней могут образовываться сорбционные центры или центры кристаллизации сульфидов. Адсорбция на клеточной мембране может быть как физической, так и химической, связанной с присутствием в клеточной оболочке отрицательно заряженных групп анионов: PO₄³⁻, -COO⁻, HS⁻ и OH⁻. При определенных условиях, в нашем случае при восстановительных, например, при разложении органического вещества или под действием сульфатредуцирующих бактерий, такие металлы, как цинк и медь, будут отлагаться в виде сульфидов. При потере воды клеткой (процессы старения, отмирания, высыхания и т.п.) ионы элементов могут накапливаться в локальных участках, в которых в

определенный момент может произойти пересыщение раствора по определенному минералу, в нашем случае по сульфидам меди и цинка.

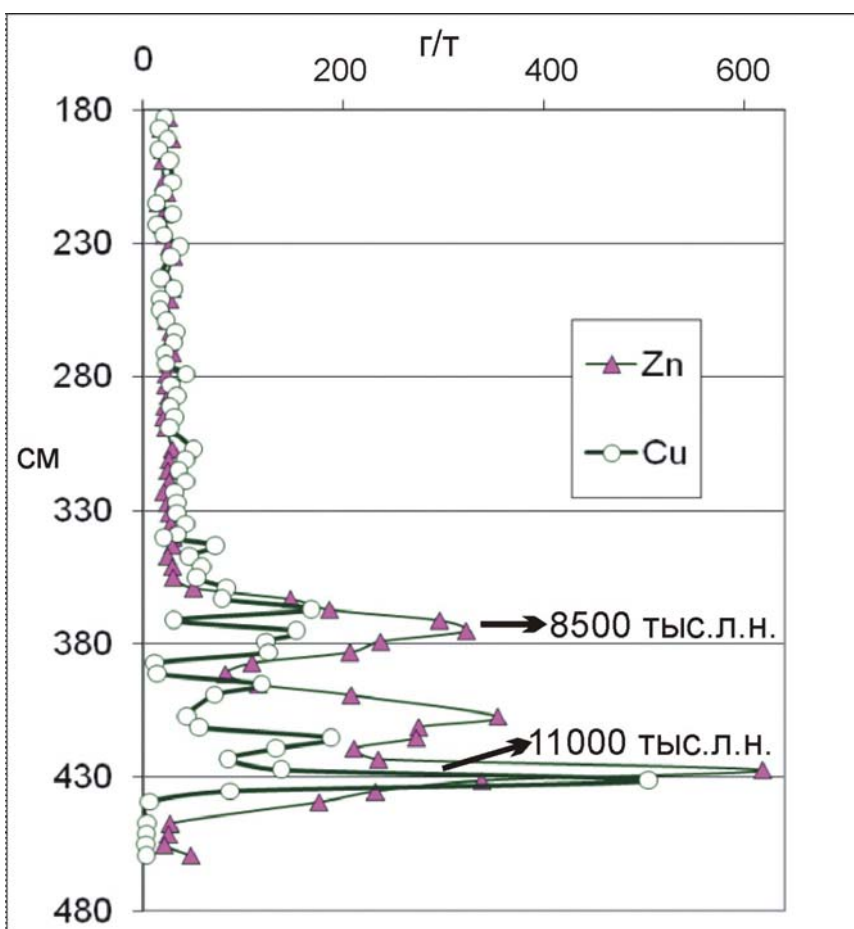


Рис. 1. Распределение Zn и Cu по вертикали торфяника Выдринского болота на глубине 180-480 см.

Наряду с цинком и медью в торфянике Выдринского болота на глубине 390-410 см обнаружены частицы самородного серебра (рис. 2). На снимке сканирующего электронного микроскопа, полученном в режиме вторичных электронов, хорошо видно, что частицы серебра (5-7 мкм) образуются внутри органического вещества клеточной оболочки сфагнума, содержащей Ca, Al, S и Cu. Можно предположить следующий механизм концентрирования самородного Ag в мембране растительной клетки сфагнума (рис. 2). Ионы серебра из окружающей среды диффундируют в клеточную оболочку растения, где они могут легко восстанавливаться под влиянием органических компонентов мембраны, например полисахаридов, которые будут служить как восстановители. Таким образом, наночастицы Ag могут откладываться в растительной клеточной оболочке, а затем агрегироваться в более крупные частицы.

Полученные результаты показывают значительную роль биогенного минералообразования в торфах, что является очень важным результатом в дискуссии о генезисе рудообразования, в которой отдается предпочтение физико-химическим процессам и довольно часто не учитывается роль живого вещества. Также необходимо отметить, что факт формирования частиц металлического серебра внутри клеточной мембраны сфагнума установлен впервые.

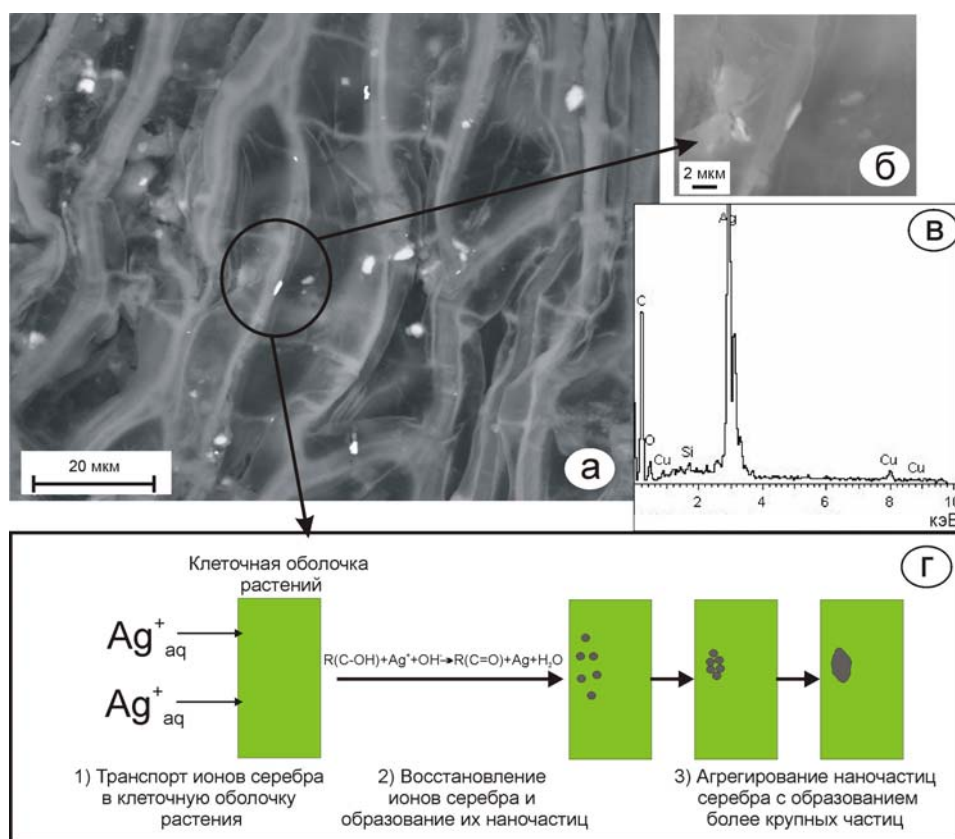


Рис. 2. Формирование самородного серебра в клеточной стенке сфагнома. Примечание: а – СЭМ-снимок сфагнома с микрочастицами серебра; б – СЭМ-снимок микрочастицы серебра в режиме вторичных электронов; в – энергодисперсионный спектр микрочастиц серебра; г – схема образования микрочастиц серебра в клеточной стенке сфагнома.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-05-00655 и №11-05-12038-офи-м-2011).

Литература

- Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Маслов С.Г., Архипов В.С., Павлов З.И. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах Юго-Восточной части Западно-Сибирской плиты // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 7. С. 25-30.
- Беляев В.К., Педаш Е.Т. Малые элементы в углях и вмещающих породах Шубаркольского месторождения // Разведка и охрана недр. 1989. №11. С. 12-16.
- Бернатонис В.К. Роль органического вещества в процессах гипергенной миграции золота // Гидрогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых. – Новосибирск: Наука, 1990. – С. 122-124.
- Бобров В.А., Богущ А.А., Леонова Г.А., Краснобаев В.А., Аношин Г.Н. Аномальные проявления концентраций цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439. № 6. С. 784-788.
- Вернадский В.И. Биосфера. – Л.: Научное химико-техническое издательство, 1926. 149 с.
- Вернадский В.И. Избранные сочинения. – М.: Издательство АН СССР, 1960.
- Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. – М.: Наука, 1967. – 215 с.
- Лапо А.В. Следы былых биосфер. – М.: Знание, 1987. – 208 с.
- Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1979. – 258 с.
- Полынов Б.Б. Избранные труды. – М.: Издательство АН СССР, 1956. – 751 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Золото в углях // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 116). 2004. № 5. С. 80-109.

ИЗУЧЕНИЕ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА ГОРОДА УЛАН-БАТОР

Бямбасурэн¹ Ц., Шабанова² Е.В., Пройдакова² О.А., Васильева² И.Е.,
Хуухэнхуу¹ Б., Отгонтуул¹ Ц., Гуничева² Т.Н.

¹ *Институт физики и технологии Академии наук Монголии, г. Улан-Батор*
e-mail: ts_byambasuren@yahoo.com

² *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: shev@igc.irk.ru*

Эколого-геохимические исследования по оценке техногенного загрязнения почв не теряют своей актуальности, так как направлены на сохранение окружающей среды и здоровья населения. Локализация микроэлементов в почвах зависит от их химических форм, унаследованных от подстилающей породы, либо поступающих в почву через атмосферу путём осаждения паров, аэрозолей, пыли или с дождём и снегом в виде растворимых и нерастворимых соединений. Почвы обладают высокой сорбционной ёмкостью и за счёт органической составляющей могут аккумулировать до 90 % токсичных элементов, которые мигрируют по ландшафтному профилю и поступают в природные воды (грунтовые, поверхностные, почвенные) и в растворённом виде становятся доступными для питания растений [Лиштван и др., 2006; Санина и др., 2002; Кошелева и др., 2010]. На территории города Улан-Батора, как и других крупных мегаполисов, почвы подвержены техногенному воздействию. Главными источниками загрязнения являются ТЭС и котельные в районах юрточной застройки, выбрасывающие в атмосферу продукты сгорания бурых углей [Санина и др., 2002; Кошелева и др., 2010]. С ростом населения увеличивается количество автомашин и бензоколонок, объём хозяйственных отходов и бытового мусора.

В задачи исследования входила разработка научно-обоснованных подходов к получению достоверной информации о современном уровне загрязнения почв Улан-Батора и тенденциях его изменения для принятия правомерных управленческих решений в сфере природопользования, жилищного и промышленного развития города. В настоящее время получение такой информации предусматривает проведение многоэлементного анализа разнообразных геоэкологических объектов (природные и сточные воды, почвы, осадки, растения, зола и шлаки энергетических углей ТЭС и т.д.). Для этого, благодаря экономически привлекательному соотношению цена-объём и качество информации, наиболее часто используются методы атомной спектроскопии – атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализы.

В 2010-2011 гг. были отобраны 310 почвенных проб с различной степенью техногенной нагрузки в районах вблизи ТЭС, транспортных магистралей, жилых массивов (юрточные районы) и зелёных зон (ботанический сад и дворы) г. Улан-Батора. В качестве фоновых использовались пробы почв из заповедника Богд-Уул. Анализ истёртых проб выполнен в лабораториях ИГХ СО РАН и ИФиТ АНМ.

Комплекс аналитических методов (табл. 1) для определения валовых содержаний элементов включал дуговую атомно-эмиссионную спектроскопию с использованием способов испарения проб из канала электрода и вдувания-просьпки (АЭС-ДР (1) и (2) соответственно), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), атомно-абсорбционную спектроскопию с различными способами атомизации (ААС) и плазменную атомно-эмиссионную фотометрию (ПФ). Пробоподготовку для определения валовых содержаний методами ПФ и ААС проводили в открытых системах и в автоклавах различными реакционными смесями (HNO_3 , HF , HCl , HClO_4). Для экстракции из почв подвижных форм элементов использовали аммонийно-ацетатный ($\text{NH}_4\text{-Ac}$) буфер (рН 4.8). Определение содержаний элементов в $\text{NH}_4\text{-Ac}$ -вытяжках выполнено атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), ПФ и ААС.

Таблица 1.

Нижние границы определения элементов различными аналитическими методами, ПДК и региональные фоновые содержания (мг/кг) для валовых и подвижных форм элементов в почвенном покрове г. Улан-Батор

Элемент	Кларк	Валовые содержания								Содержания в подвижных формах					
		Методы анализа				Региональный фон				ПДК		Методы анализа		Региональный фон	ПДК [ГН 2.1.7.2041-2006]
		АЭС-ДР		РФА	ААС / ПФ*	Монголия		Россия		Монголия	Россия	АЭС-ИСП	ААС / ПФ*		
		1	2			Авторы	[Санина, 2002]	[Гребенщикова, 2008]	[Хорсний, 2008]	[ГН 2.1.7.2041-2006]					
Al	71200	100	-	1000	500	67000					2	10	7.9		
Ca	13700	100	-	1000	100	16000					1	2	2300		
Fe	38000	100	-	1000	100	29000					1	2	4.5		
K	13600	-	-	1500	100*	22000					1	0.2*	430		
Mg	6000	100	-	1000	50	8900					0.5	1	270		
Na	6300	50	-	1500	100*	15000					1	0.2*	55		
As	4	50	1	-	-	12			2		20	-			
B	5	1	3	-	-	35		30			0.2	-	< 0.2		
Ba	400	20	-	150	50	700					3.1	-	21		
Bi	0.0002	1	0.5	-	-	0.5					0.2	-	0.29		
Cd	0.05	10	0.5	-	0.03	1					0.2	-	< 0.2		
Co	10	1	0.5	-	5	18	8.4	30	30-40		1	1	0.2	5	
Cr	190	5	10	-	10	45	66	100	60-100	(VI) 0.05	1	2	< 0.2	(III) 6	
Cu	20	3	5	-	5	25	42	60	60-80		0.2	0.2	< 0.2	3	
F	200	-	200	-	-	450		400			-	-		2.8	
Li	30	10	10	-	3.5*	32					1	0.05*	0.39		
Mn	545	1	150	1000	10	710	660	1500		1500	1	0.2	53	140	
Mo	30	1	0.5	-	-	1.9	1.2	4	2-3		0.2	-	< 0.2		
Ni	40	0.7	4	-	7	33	29	80	60-100		0.5	1	< 0.5	4	
P	800	50	50	1000	-	1050					2	-	45		
Pb	10	2	2	-	2	20	27		70-50	32	0.2	0.5	0.2	6	
Rb	50	-	-	-	2.2*	93					2	0.05*	1.1		
S	500	-	-	200	-	920				160	10	-	13		
Sb	15	10	0.5	-	-	1.2				4.5	-	-			
Sn	10	1	1.5	-	-	2.8	2.8		30-40		0.2	-	< 0.2		
Sr	300	50	-	-	50	290					8.2	1	17		
Ti	4600	1	-	2000	500	3870					10	-	< 2		
V	100	5	5	-	50	83	84	150	100-130	150	2	10	< 0.2		
Zn	50	20	30	-	5	60	52	110	100-50		1	0.2	1.1	23	

Примечание. Прочерк – элемент не определялся данной методикой. Пустые клетки – нет данных.

Использованные методики анализа имеют границы определяемых содержаний ниже кларков и ПДК для валовых и подвижных форм элементов (табл. 1). Предложенные схемы анализа проб позволили определить валовые содержания 35 элементов и содержания подвижных форм 26 элементов. Достоверность полученной информации подтверждена межметодным контролем и проведением интеркалибровок с использованием международных стандартных образцов состава природных и техногенных сред.

Установленный уровень фоновых содержаний элементов в почвах г. Улан-Батора сопоставлен с литературными данными и ПДК, принятых в Монголии [Хорсний..., 2008] и России [ГН 2.1.7.2041-2006; Гребенщикова и др., 2008] для валовых содержаний и подвижных форм. Фоновые почвы охарактеризованы (по сравнению с данными А.П. Виноградова) высокими коэффициентами концентрации (КС) > 2 (для Na, As, B, F, Cd, Pb и Sn) и рассеяния (КР) > 2 (для Cr, Bi, Sn, Mo и Sb) разных элементов, что обусловлено особенностями почвенного покрова и ландшафта города.

Таблица 2.

Диапазоны содержаний биофильных и токсичных элементов в почвах и вытяжках

Элемент	Ед. изм.	Содержания			
		Валовые		Подвижные формы	
		фон	пробы	фон	пробы
Ca	мас.%	1.3-1.6	0.60-12.8	0.13-0.33	0.23-3.86
Sr	мг/кг	310-340	210-1590	9.6-21	12-510
P		920-1190	75-4380	38-54	5.6-3430
B		24-45	13-350	< 0.2	< 0.2-76
Mn		490-790	99-6900	30-74	8.0-300
V		59-96	10-180	< 0.2	< 0.2-0.4
Cr		27-57	21-960	< 0.2	0.22-15
Mo		1.0-2.0	1.0-28	< 0.2	< 0.2-3.6
Sn		2.0-4.0	< 0.2-78	< 0.2	2.3-14
Pb		13-22	3.0-1400	< 0.2-0.25	< 0.2-6640
Cu		13-28	7.0-2700	< 0.2	< 0.2-150
Zn		41-93	26-1280	0.55-1.7	0.66-250
Cd		0.69-2.1	0.4-3.1	< 0.2	< 0.2-2.0
S		860-1040	230-25200	10-17	10-8500

Содержания химических элементов в проанализированных пробах почв и NH₄-Ac-вытяжках из них варьируют в широких пределах (табл. 2). Данные, полученные для содержаний валовых и подвижных форм элементов, сравнивались с региональным фоном и ПДК, соответственно. Так как основное количество загрязнителей почв поступает из атмосферы, для оценки степени региональной техногенной трансформации почв были вычислены показатели кратности превышения содержания отдельных элементов в точках опробования (K_{c_i}) по сравнению со средним содержанием на фоновых участках и показатель суммарного загрязнения (Z_c = Σ K_{c_i} – (n-1), где n – число элементов с K_{c_i} > 1), учитывающий ассоциации элементов в техногенных потоках. Установлено, что сильно загрязненные почвы (Z_c >> 1) образуют точечные локальные аномалии в районах ТЭС, юрточной застройки, свалках и АЗС.

Корреляционные связи (≥ 0,8) между валовыми содержаниями элементов и их подвижными формами в разных по типу и составу пробах индивидуальны. В пробах разнообразных почв, отобранных в зелёных зонах и районах многоэтажной застройки, для валовых содержаний Al, Mn, Mg, Ca, Ti, Sr, Cr, Sn, Cu и Pb выявлены наиболее сильные связи. Для подвижных форм остаются связи между Ca, Sr, Pb и Cu, а также появляется корреляция между Fe, Na, K, S, Ni, Zn, B, P и Sn. Только для пяти элементов – Ca, P, Sn, Cu и

S – валовые содержания оказались жестко связаны с подвижными формами. Для проб, отобранных в районах ТЭС-3 и -4, наблюдаются корреляции валовых содержаний Al, Rb, Na, K, Ca, Fe, Sr, Ba, B, Mn, Co, Ni, Mo и Bi между собой; для подвижных форм – Al, Fe, S, Li, P, K, Sr, B, Ba, Sn, Mg, Zn, Pb и Cu; только для Ca, Sr, B, Zn и S валовые содержания напрямую связаны с их подвижными формами.

Близкие значения погрешностей и высокая степень корреляции результатов (0.75-0.99), полученных различными методами для фоновых и загрязнённых почв, свидетельствуют о надёжности получаемой аналитической информации и позволяют рекомендовать предложенные схемы комплексирования аналитических методик для системных исследований по изучению степени загрязнения почвенных покровов урбанизированных территорий. Учёт классификации отобранных проб по типам почв при статистической обработке приведёт к более детальной оценке уровня техногенного загрязнения разных районов города и класса опасности. Для изучения перераспределения токсичных элементов в сопряжённых компонентах миграционной цепи «зола – почва – растение» и выявления роли биофильных элементов в процессах самовосстановления почв требуется доработка схемы аналитических методов. Привлечение методов многомерного статистического анализа для обработки полученной информации позволит выявить латентные связи между жизненно важными и токсичными элементами [Tokalioglu et al., 2010].

Системные исследования по расположению точек регулярного отбора проб почв и растений, частоты отбора, количества определяемых элементов, методик анализа и пр. создадут основу для формирования рекомендаций по организации мониторинга техногенного загрязнения почвенного покрова г. Улан-Батора.

Исследования проводятся при финансовой поддержке проекта № 20 СО РАН – АНМ «Эволюция литосферы, магматизм, металлогения, изменения окружающей среды и климата Монголии».

Литература

ГН 2.1.7.2041-2006. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.

Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический регион) / Науч. ред. М.И. Кузьмин. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. – 234 с.

Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Бажа С.Н., Гунин П.Д., Голованов Д.Л., Ямнова И.А., Энхамгалан С. Загрязнение почв тяжелыми металлами в промышленных городах Монголии // Вестн. МГУ. сер. 5. География. 2010. № 3. С. 20-27.

Лиштван И.И., Капутский Ф.Н., Янута Ю.Т., Абрамец А.М., Качанова Е.В. Гуминовые кислоты: взаимодействие с ионами металлов, особенности структуры и свойств металлогуминовых комплексов // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. С. 391-397.

Санина Н.Б., Чернов А.Ю., Пройдакова О.А., Арсентьева А.Г. Распределение и баланс токсичных металлов в природно-техногенных системах топливно-энергетических комплексов Прибайкалья // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2002. № 2. С.145-155.

Tokalioglu S., Yilmaz V., Kartal S. An assessment on metal sources by multivariate analysis and speciation of metal in soil samples using the BCR sequential extraction procedure // Clan – Soil, Air, Water. 2010. V. 38. № 8. P. 713-718.

Хорсний чанар. Хорс бохирдуулагч бодис, элементуудийн зовшоорогдох дээд хэмжээ. Монгол улсын стандарт – Стадартчилал, хэмжилзуйн ундэсний тов. Улаанбаатар, 2008 хот. –6 с.

СРЕДНЕЛУДФОРДСКОЕ БИОТИЧЕСКОЕ СОБЫТИЕ ЛАУ НА ПРИПОЛЯРНОМ УРАЛЕ ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Валяева О.В.

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар,
e-mail: valyaeva@geo.komisc.ru*

В последние годы большое внимание уделяется вопросу о влиянии кризисных рубежей на рифовые экосистемы палеозоя Севера Урала [Антошкина и др., 2010]. Нами было изучено среднелудфордское биотическое событие Лау (Lau Event) в верхнем силуре. Объектом исследования являлись прослой черных рассланцованных аргиллитов в основании верхнего лудфордия (верхняя часть лудловского яруса верхнего силура) в разрезе р. Кожим.

Изученный интервал верхнелудфордских отложений мощностью 3.52 м представлен карбонатно-глинистой пачкой, состоящей из чередования черных рассланцованных углеродистых аргиллитов и глинистых органогенных доломитов. Аргиллиты образуют прослой мощностью от 0.5 до 30 см, имеют неравномерную листовато-пластинчатую отдельность и линзовидные текстуры и выделяются волнисто-мелкобугристой поверхностью наслоения с линзочками и пятнами желто-бурого и красновато-бурого цвета. На линзовидно-пластинчатых поверхностях рассланцованных аргиллитов иногда отмечается отчетливый блеск, напоминающий антрацитовый. В основании пачки аргиллиты имеют наиболее черный цвет, в верхних прослоях они приобретают желтовато-коричневый оттенок.

Методика исследования

Содержание органического углерода ($C_{орг}$) определялось в нерастворимом в концентрированной соляной кислоте остатке породы (НОП). Результаты определения пересчитывались на исходную породу. Для количественного анализа $C_{орг}$ использовался экспресс-анализатор на углерод АН-7529. В качестве стандарта применялась глюкоза.

Выделение хлороформенного битумоида А (ХБА) проводилось по стандартной методике методом горячей экстракции [Задачи ..., 1986]. Раздробленная и растертая порода подвергалась экстракции хлороформом в аппарате Сокслета в течение 40 часов. Удаление элементной серы из битумоида достигалось в процессе экстракции добавлением в приемник губчатой меди.

Дальнейшее исследование хлороформенного битумоида заключалось в осаждении асфальтенов 40-кратным объемом гексана и в последующем разделении на насыщенную (метано-нафтеновую) и ароматическую фракции на сорбенте (силикагель марки Fluka с добавлением 10% нитрата серебра). Насыщенные фракции были проанализированы методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на газовом хроматографе модели Кристалл-2000М, оснащенный капиллярной колонкой (30 м×0,32 мм) с неподвижной фазой OV-101. При анализе использовался следующий режим программирования температуры: начальная температура составляла 100°C, она выдерживалась в течение 1 мин, затем температура повышалась со скоростью 5 град/мин до 290°C. Выдержка при конечной температуре составляла 15 мин. Температура испарителя – 320°C, детектора – 270°C. Для расчета соотношения концентраций углеводородов использовались площади пиков.

Результаты и их обсуждение

В процессе геохимических исследований, для определения состава исходного органического вещества (ОВ) пород, условий его осадконакопления, а также степени катагенетического преобразования были использованы данные по распределению таких ациклических углеводородов (УВ), как алканы нормального строения (н-алканы) и алканы с разветвленной цепью, особенно соединения, имеющие изопреноидную структуру (изо-алканы). Эти соединения относительно стабильно сохраняются во времени и в геологических условиях. Каждый генетический тип ОВ характеризуется специфическим распределением н-

алканов в зависимости от источника. Результаты анализа углеводородной фракции битумоидов, выделенных из нижнего прослоя черных рассланцованных аргиллитов методом ГЖХ, показали преобладание среднемолекулярных алканов нормального строения ($\sum C_{13}-C_{18}$: 50.36%, 51.07% и 50.78%) с максимумом распределения при $n-C_{16}$ ($KчC_{16}$ 1.31 и 1.49) и практически полное отсутствие n -алканов в высокомолекулярной области. Присутствие n -пентадекана ($n-C_{15}$) и n -гептадекана ($n-C_{17}$) характеризует первичный источник ОВ как зеленые водоросли и цианобактерии, а распространение четных среднемолекулярных углеводов присуще углеводородам бактерий: так, максимум n -алкана C_{16} является характерным признаком гетеротрофных микроорганизмов [Хант, 1982]. Среди изопреноидов преобладают соединения – пристан изо- C_{19} (Pr) и фитан – изо- C_{20} (Ph), генетически связанные с непредельным изопреноидным спиртом – фитолом, который образуется при разложении природного пигмента – хлорофилла. Установлено, что преобразование фитола в осадке связано с двумя конкурирующими процессами, приводящими к образованию пристана и фитана соответственно. В бескислородных условиях из фитола образуется фитан, а относительно повышенное содержание в породе пристана свидетельствует об окислительной обстановке в раннем диагенезе [Тиссо, Вельте, 1981]. Выявленное отсутствие n -алканов в высокомолекулярной области подтверждает присутствие гетеротрофных микроорганизмов и, отчасти, цианобактерий и относительно глубоководные обстановки осадкообразования. Отношение Pr/Ph составляет 0.93, 0.77 и 0.80 соответственно; Pr+Ph/ $C_{17}+C_{18}$ – 0.49, 0.61 и 0.38. Низкие соотношения пристана и фитана говорят об анаэробных (восстановительных) относительно глубоководных условиях осадконакопления сапропелевого ОВ с большим вкладом микробиальной составляющей.

Характеристика битумоидов из вышележащего прослоя черных аргиллитов (обр. 236 Лау-gr₂ с содержанием $C_{орг}$ 1.69%) имеет существенные отличия, хотя также характерно преобладание n -алканов состава $C_{13}-C_{18}$ ($\sum C_{13}-C_{18}$: 37.13% и 41.55%) и максимум распределения приходится на n -алканы состава C_{15} и C_{16} . Однако здесь в небольших концентрациях присутствуют высокомолекулярные n -алканы ($\sum C_{25}-C_{33}$ – 9.54% и 14.34%), среди которых наиболее распространены C_{27} , C_{29} , и C_{31} (отмечается высокая концентрация C_{29}), входящие в состав восков наземных растений [Хант, 1982], что связано вероятнее всего с терригенным привносом. Терригенный материал в этих аргиллитах иногда образует маломощные пропластки или присыпки. Накопление исходного ОВ осуществлялось в разных условиях: в восстановительных (Pr/Ph=0.86) – обр. 236 Лау-gr₁ и в окислительных (Pr/Ph=1.26) – обр. 236 Лау-gr₂.

Таким образом, проведенные исследования состава ОВ в верхнелудфордских черных аргиллитах показали, что источником генерации углеводородов являлось сапропелевое ОВ с большим вкладом микробиальной составляющей, накопление которого проходило в восстановительных относительно глубоководных условиях.

Работа проводилась в рамках Программы Президиума РАН 15/2 № 09-П-5-1008 и при частичной поддержке гранта РФФИ № 11-05-00699-а.

Литература

Антошкина А.И., Пономаренко Е.С., Рябинкина Н.Н., Валяева О.В., Лютое В.П., Салдин В.А., Сандула А.Н., Канева Н.А. Эволюционный тренд палеозойской рифовой экосистемы как отражение эволюции гео-биологических систем на примере Севера Урала. – Сыктывкар: Геопринт, 2010. – 44 с. (Отчетная серия № 2 (83).

Задачи и методические приемы битуминологических исследований / В.А.Успенский, О.А.Радченко, Л.С.Беляева и др. – Л.: Недра, 1986. – 223 с.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефтей. – М.: Мир, 1981. – 501с.

Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. – М.: Мир, 1982. – 704 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ

Верхозина^{1,2} В.А., Шкетова^{2,3} Л. Е., Верхозина⁴ Е.В.

¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: verhval@igc.irk.ru;*

²*НИУ Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск;*

³*ОАО «Иргиредмет», г. Иркутск,*

⁴*Институт Земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: verhel@crust.ru*

Разработка и реализация новых экологически чистых технологий для рационального использования природных ресурсов, глубокая переработка сырья и отходов производства становятся все более значимыми для устойчивого развития общества. Тем не менее, добыча и переработка полезных ископаемых – одно из стратегических направлений экономики России. Благоприятная макроэкономическая ситуация способствует интенсивному развитию отрасли. Возрастающая стоимость добычи и обработки ценных металлов из руд, наряду с истощением высококачественных запасов и ужесточением природоохранных мер, делают актуальным развитие природоохранных технологий в горнодобывающей промышленности.

В последние годы наблюдается тенденция к снижению содержания металлов в рудных месторождениях и усложнению минерального состава перерабатываемого рудного сырья, также возросли требования к охране окружающей среды. Все это ведет к удорожанию добычи и извлечения полезных ископаемых. Изменение подходов к добыче и переработке минерального сырья, создание безотходных и малоотходных технологий, обеспечивающих комплексное использование минеральных ресурсов, со временем становится все более острым. Стало выгодным перерабатывать бедные, труднообогатимые руды, техногенные отвалы, вовлекать в эксплуатацию забалансовые запасы, прежде считавшиеся не пригодными для рентабельной добычи по технологическим и экономическим причинам. Одним из подходов к решению этих задач является применение методов биоготехнологии.

В мировой практике за последние десятилетия промышленное применение железно- и сероокисляющих микроорганизмов с целью извлечения ценных компонентов из руд достигло широких масштабов в разных странах. В настоящее время разными компаниями России, Австралии, стран Северной и Южной Америк и Африки используются бактериально-химические технологии при добыче золота, меди, кобальта, никеля, цинка, урана [Alvarez, Jere, 2004; Das et al., 1998.; Brierley, 2001; Ehrlich, 2001; Breed et al., 2000].

Одной из главных проблем рудной золотодобычи являются «упорные» руды, содержащие тонковкрапленное в сульфидах золото и серебро. Технология биовыщелачивания основывается на окислительно-восстановительных реакциях, протекающих с участием ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, для которых рудные залежи, рудничные воды являются естественным местом обитания. Окисляя железо, серу и сульфиды, эти микроорганизмы участвуют в разрушении минералов.

Благоприятной экологической нишей для жизнедеятельности многих специфических микроорганизмов являются рудные месторождения. Присутствие в рудах большого числа химических элементов, имеющих различные свойства, обуславливают развитие многих микроорганизмов, а также разнообразие протекающих здесь биогеохимических процессов.

До недавнего времени окисление сульфидных минералов на месторождениях сульфидных руд рассматривалось как чисто химический процесс. Считалось, что основными агентами, участвующими в нем, являются кислород воздуха и продукты окисления сульфидов – серная кислота и сульфаты металлов. Позже, из рудных месторождений были выделены серобактерии, способные окислять двухвалентное железо и сульфидные минералы. Это позволило понять природу выщелачивания металлов из сульфидных руд,

которое ранее считалось чисто химическим процессом окисления сульфидных минералов. Кроме этого, началось интенсивное исследование микрофлоры месторождений, выявление новых видов микроорганизмов, участвующих в геохимических процессах, а также использование их для направленного выщелачивания цветных, редких и благородных металлов из руд и концентратов.

Связь золота с сульфидами общеизвестна, и чаще всего золото встречается вместе с пиритом, галенитом, арсенопиритом, халькопиритом, тетраэдритом, пирротинном. Сульфиды являются главным носителем первичного тонкодисперсного золота, которое играет решающую роль в миграции металла в гипергенных условиях. Например, увеличение сульфидов в кварцево-сульфидных рудах влечет за собой более резкое вторичное обогащение. При быстром окислении сульфидов рассеянное в них золото освобождается и становится доступным для миграции. Решающая роль в ускорении этого процесса принадлежит бактериям.

Роль ацидофильных микроорганизмов в окислении сульфидных минералов и выщелачивании металлов из руд доказана вполне основательно [Каравайко и др., 1989]. В настоящее время возникает необходимость разработки конкретных технологий, основанных на деятельности бактерий рода *Thiobacillus*, применительно к отдельным месторождениям или видам сульфидного сырья.

Минеральное золото в рудах часто бывает связано с кремнеземом, сульфидами и сульфосолями железа, меди, цинка и мышьяка. Большинство исследователей, рассматривая формы нахождения золота в рудообразующих минералах, отдают предпочтение не изоморфному вхождению, а наличию микродисперсных фаз или атомарному рассеянию – нахождению его не в кристаллической решетке минералов, а в дислокациях и микротрещинах. Микробная обработка золото-арсенопиритовых углистых концентратов (до 15% углерода) позволяет уменьшить содержание мышьяка до 2% и ниже. Последующая обработка золотосодержащих остатков за 70-90 часов дает выход золота 96-98% против 5-10% при прямом выщелачивании цианидами [Каравайко и др., 1972].

Если рассматривать влияние микроорганизмов на перераспределение золота в рудах, то можно выделить два типа взаимодействия между ними: контактное и неконтактное. Контактное – непосредственное воздействие микроорганизмов и продуктов их метаболизма на золото, приводящее к его растворению (окислению или восстановлению). Неконтактное – взаимодействие микроорганизмов с породами и рудами, окружающими золото. В результате оно становится доступным микроорганизмам, продуктам их метаболизма и другим природным химическим соединениям.

Процесс бактериального вскрытия золота путем окисления сульфидных минералов исследован в лабораторных условиях на ряде концентратов и испытан в замкнутых циклах на полупромышленных установках [Полькин и др., 1982]. Основными типами сульфидных концентратов в этом процессе являются золотомышьяковые и золотопиритные руды, селективное окисление которых приводит к вскрытию тонкодисперсного золота, ассоциированного с сульфидными минералами. Бактериальная трансформация металлов под действием микроорганизмов включает изменение валентности в окислительно-восстановительных реакциях, осаждение, взаимодействие органических и неорганических соединений. Способностью получать энергию в результате окисления восстановленных соединений серы и железа обладают хемолитотрофные ацидофильные бактерии, к ним и относятся бактерии рода *Thiobacillus*. В род *Thiobacillus* входят хорошо изученные облигатные хемолитоавтотрофные виды *T. ferrooxidans* и *T. thiooxidans*. Эти хемолитотрофы имеют очень ограниченные энергетические возможности для роста. Для того, чтобы накопить 1 г биомассы, эти бактерии должны окислить 500 г сернокислого железа, но в силу быстрого окисления восстановителей наблюдается высокая скорость роста.

Thiobacillus ferrooxidans – главный организм для процесса выщелачивания металлов. Он играет важную роль в окислении серы и некоторых нерастворимых серных соединений при низких значениях pH. Двухвалентное железо не окисляет. Особенно интенсивно

выщелачивание происходит в смешанной культуре *Th. ferrooxidans* и *Th. thiooxidans*. Нитчатая термофильная тиобацилла *Thermothrix thioaraga* живет при температурах 60-75°C и при нейтральных условиях окисляет сульфгидрильные ионы (HS^-), сульфатные ионы (SO_3^-), тиосульфат и элементарную серу (S^0) с образованием сульфата. Окисление может происходить как в аэробных, так и анаэробных условиях, в последнем случае за счет нитратов. Бактерии могут колонизировать сульфидные руды и создавать благоприятные условия для более ацидофильных форм.

Разнообразие штаммов бактерий рода *Thiobacillus*, выделенных из природных местообитаний, а также физиологические характеристики штаммов, адаптированных к разным субстратам, изучали многие авторы [Грудев, 1985; Silver, 1978]. Установлено, что разные штаммы *Thiobacillus ferrooxidans* по-разному реагировали на условия, оптимальные для их роста (температура, pH, Eh), обладали различной устойчивостью к ионам тяжелых металлов и токсичным элементам, с различной скоростью окисляли один и тот же субстрат. Даже электронный потенциал сульфидов мог меняться в присутствии того или иного штамма. Биологическая природа этого разнообразия штаммов изучена слабо. Однако очевидным является взаимосвязь его с конкретными условиями жизнедеятельности штаммов в различных экологических нишах.

В более поздних исследованиях показано, что процесс штаммовой микроэволюции в конкретных экологических нишах сопровождался изменениями в нуклеотидной последовательности хромосомной ДНК. Особенности структуры хромосомной ДНК у разных штаммов являются настолько стабильным признаком, что могут быть использованы в идентификации новых штаммов, в штаммовом мониторинге в природных условиях и в биотехнологических процессах, при изучении экспериментальной изменчивости [Кондратьева, Каравайко, 1997]. При анализе рестрикционных профилей хромосомной ДНК было показано, что каждому типу руды или концентрата свойственен определенный доминирующий штамм, адаптированный к конкретным факторам среды [Агеева и др., 2001].

В биотрансформации металлов принимают участие и гетеротрофные микроорганизмы (бактерии, грибы, дрожжи). Органотрофы представляют интерес для выделения металлов из медных и никелевых концентратов, извлечения урана из гранитов, марганца из руд. Их растворяющее действие обусловлено выделением некоторых метаболитов (глутаминовой, молочной кислоты), которые могут снижать pH и забирать металлы в растворимые комплексы. Хорошим комплексообразователем для меди, кобальта, цинка служит ион аммония (NH_4^+), выделяемый аммонификаторами.

Бактериальное действие на выщелачивание металлов подразделяют на прямое и непрямое. Прямое действие представляет собой энзиматическое воздействие на компоненты минерала, которые могут окисляться. Во многих случаях более окисленное вещество более растворимо. В процессе получения энергии электроны серы и железа по мембране переносятся на кислород через белковые переносчики. В кислых растворах без бактерий Fe^{+2} довольно стабилен. *Thiobacillus ferrooxidans* усиливает реакцию более, чем в миллионы раз. Непрямое выщелачивание происходит не через прямое воздействие бактерий на атомную структуру металла, а через образование Fe^{+2} и H_2SO_4 , которые аккумулируются при бактериальном окислении пирита (FeS_2 , растворенного FeSO_4 и элементарной серы). Трехвалентное железо (Fe^{+3}) является сильным окислительным агентом, реагирующим с другими металлами, превращая их в растворимую окисленную форму в растворе серной кислоты. В этой реакции опять образуется Fe^{+2} и быстро реокисляется бактериями. Непрямое выщелачивание часто называют бактериальным вспомогательным выщелачиванием.

Количественно трудно различить прямое и непрямое выщелачивание, поскольку большая часть минералов содержит некоторое количество Fe. При бактериальном выщелачивании идет биохимическая трансформация металлов под действием микроорганизмов. Происходит изменение валентности в окислительно-восстановительных реакциях, в результате происходит растворение металлов путем окисления сульфидов в минералах при участии бактерий с последующим выделением металлов из выщелачивающей

жидкости. Остаточная жидкость, содержащая серную кислоту, а также Fe^{2+} и Fe^{3+} , рециркулирует к месту с раздробленной рудой. Процесс не связан с большим вкладом энергии и большими капиталовложениями по сравнению с пирометаллургией. Используется простая техника, загрязнения окружающей среды практически не происходит в силу замкнутости технологических схем.

Таким образом, бактериальное извлечение золота целесообразно использовать при переработке бедного сырья и «хвостов» в связи с истощением природных ресурсов и загрязнением окружающей природной среды. В недалеком будущем, когда кондиционные руды будут выработаны, микробиологические методы добычи металлов из бедных руд приобретут еще большее значение. Такие исследования дают возможность перерабатывать бедные, труднообогатимые руды, техногенные отвалы, вовлекать в эксплуатацию забалансовые запасы, прежде считавшиеся непригодными для рентабельной добычи по технологическим и экономическим причинам. Использование микроорганизмов, а также моделирование биогеохимических процессов при извлечении металлов из руд обусловит создание принципиально новых, экологически чистых производств.

Литература

Агеева С.Н., Кондратьева Т.Ф., Каравайко Г.И. Фенотипические особенности штаммов *Thiobaacillus ferrooxidans* // Микробиология. 2001. Т.70. № 2. С.226–234.

Грудев С.Н. Различия между штаммами *Thiobaacillus ferrooxidans* по способности окислять сульфидные минералы // Биотехнология металлов. – М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1985. С.85-99.

Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. – М.: Наука, 1972. – 248 с.

Кондратьева Т.Ф., Каравайко Г.И. Изменчивость генома *Thiobaacillus ferrooxidans* и ее значение в биогеохимии // Микробиология. 1997. Т.66. №.6. С.735-743.

Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. – М.: Metallurgia, 1989. – 159 с.

Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. – М.: Недра, 1982. – 288 с.

Alvarez S., Jere C. Copper ions stimulate polyphosphate degradation and phosphate efflux in *Acidithiobacillus ferrooxidans* // Applied Environmental Microbiology. 2004. V. 70, P. 5177-5182.

Breed A.W., A.W. Breed, C.J.N. Dempers, G.S. Hansford. Studies on the bioleaching of refractory concentrates // Journal of South African IMM. 2000. V. 100. № 7. P. 161-174.

Brierley C.L. Bacterial succession in bioheap leaching // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. P. 249-255.

Das T., Panchanadikar, G.R. Chaudhury T. Short communication: Biooxidation of iron using *Thiobacillus ferrooxidans* // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 1998. V. 14. P. 297-298.

Ehrlich H.L. Past, present and future of biohydrometallurgy // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. № 2-3. P. 35-46.

Silver M. Metabolic mechanisms of iron - oxidizing thiobacilli // Metallurgical applications and related microbiological phenomena /Eddis. Murr L. E., Torma A.E., Brierley J.A. – New York, Academic Press. 1978. P.3-17.

ГЕОХИМИЯ И ТЕПЛОМАССОБМЕН В ЗОНАХ КРУПНЫХ РЕГИОНАЛЬНЫХ СЕЙСМОАКТИВНЫХ РАЗЛОМОВ

Вилор Н.В.¹, Андрулайтис Л.Д.¹, Зарубина О.В.¹, Данилов Б.С.²

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vilor@jgc.irk.ru,

²Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: boris@crust.irk.ru

Современные крупные сейсмоактивные разломы – открытые системы, где происходит конвективный теплообмен с участием преимущественно водно-газового теплоносителя в зависимости от вещественно-структурного состояния геологической среды. Повышенный тепловой поток рифтогенных разломов Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) с сопутствующими многочисленными приразломными месторождениями горячих минеральных вод и интенсивный «уходящий поток инфракрасного излучения (УПИКИ)» отражают значение этих граничных структур как областей эмиссии эндогенной энергии в форме тепломассопереноса между атмосферой + гидросферой и поверхностью коры. Работа авторов ориентирована на выявление связи этого процесса, экспонируемого уходящим поверхностным ИК-поток, с переносом подвижных рудных элементов и их геохимическими потоками. В задачу исследования входит анализ природы УПИКИ, описание распределения подвижных рудных элементов в поверхностных образованиях зон динамического влияния разломов (ЗДВР) и расчет их потоков, фиксируемых благодаря формированию геохимических барьеров, в том числе при участии педосферы.

Инструментальной основой изучения природного феномена аномального УПИКИ являются изображения поверхности, полученные искусственными спутниками (ИС) Земли серий NOAA и EOS по тепловым каналам 3.7, 8 и 10-11 мкм от радиометров AVHRR и MODIS. Рассчитанный поверхностный тепловой поток F с размерностью [мВт] соответствует эффективному излучению поверхности разломов, в котором методом баланса выделены компоненты, соответствующие частным тепловым потокам: почв и грунтов – F_{zp} , конденсации водяного пара – $F_{кон}$, окисления почвенно-грунтовых газов – $F_{фх}$, доли тепла из верхней коры – $F_{зл}$ и вклада лесных экосистем в гумидных областях – $F_{эс}$. Для изучения геохимии рыхлых образований на поверхности разломов проведено опробование по традиционной методике с отбором стандартных образцов массой до 500 г из почв, их иллювиальных горизонтов, грунтов и коренных пород. При опробовании рыхлых отложений на приразломном горячеводном месторождении Кучегер образцы грунтов взяты из мелких скважин глубиной до 80 см. Температуры грунта и воды на поверхности измерены с точностью до 0.5 °С. Концентрация газов почвенного воздуха в мелких бурках глубиной 30-40 см из поверхностных отложений ЗДВР и на горячих минеральных источниках определены газоанализаторами ОКА-92М (O₂, CH₄, H₂S) и ОКА-92Т (CO₂, CO, SO₂) при абсолютных погрешностях для O₂ ± 0.1 об. %. Относительные погрешности для других газов ± 25 %. Ионизация приземного газа на поверхности грунта измерена малогабаритным счетчиком аэроионов МАС-01 для экспресс-определений концентрации легких (подвижность $K > 0.4$ см²/ В·с) положительных и отрицательных аэроионов. Диапазон измерения концентраций аэроионов обеих полярностей составляет 10²-10⁶ см⁻³.

Выходы разломов трассируются непрерывными максимумами величин уходящего ИК потока, измеряемого ИС указанных серий, значения которого достигают 55 мВт/ м²·ср·мкм в диапазоне 10 мкм, и наибольшим уровнем яркости отраженного радиолокационного сигнала. В распределении средних содержаний изученной группы рудных элементов, включающей летучие As, Tl, Hg (табл.1), проявляется ранжирование по порядку величин. Устойчивые концентрации, обычно более или около 10 г/т, создаются В, Zn, Cu, Pb и As. Содержания на уровне 1-2 г/т свойственны Ge, Mo, Sn. На 1-2 порядка меньшие значения присущи Ag, Tl и Hg. Различия средних величин концентраций I-й подгруппы, условно «макроэлементов», значимы для бора и меди на Тункинском разломе. Для Баргузинского разлома характерен более высокий уровень содержания цинка. Краевой шов выделяется повышенной

Таблица 1

Средние содержания рудных элементов (г/т) в поверхностных отложениях крупных региональных разломов БРЗ

Разлом	n	сред. сод.	B	Cu	Zn	Pb	As	Ge	Mo	Sn	Ag	Tl	Hg	Co	Cr	Ni	V
Тункинский	88	X ср	42.134	34.210	75.401	13.916	11.672	1.205	1.985	2.646	0.267	0.883	0.075	16.14	80.67	67.85	68.28
		±σ	2.002	1.328	1.121	1.315	1.625	0.446	1.350	0.998	0.285	1.086	0.193	1.33	1.63	1.65	1.39
Баргузинский	75	X ср	14.357	25.908	112.061	17.976	6.146	1.161	1.556	3.103	0.180	0.754	0.020	16.77	51.08	39.54	94.77
		±σ	1.134	1.182	1.053	1.036	1.334	0.336	1.254	1.007	0.129	0.415	0.010	1.01	1.09	1.07	1.02
Краевой шов Сибирской платформы	91	X ср	20.629	22.865	69.659	12.419	17.397	1.216	1.256	2.310	0.287	0.862	0.595	не определены			
		±σ	2.152	1.287	1.251	1.591	2.218	0.589	1.825	1.244	0.339	1.435	1.545				
Геотермальное поле Кучегер	65	X ср	20.341	23.974	88.653	18.256	14.294	3.884	1.149	2.243	0.741	0.614	0.050	11.96	42.05	35.93	60.31
		±σ	1.131	1.338	1.193	1.109	1.616	1.738	1.097	1.154	1.490	0.483	0.225	1.13	1.12	1.16	1.11

Примечание: выделены повышенные уровни содержаний

Таблица 3

Рудные элементы - показатели геохимической специализации региональных разломов БРЗ

Разлом	Показатели геохимической специализации						
	по среднему содержанию элементов, г/т	по фону, г/т	по дисперсии, F_1 / F_2		по геохимической ассоциации		Главные/второст.
			на 9 элементов	на 15 элементов	9 элементов	15 элементов	
Тункинский	B, Cu, Cr	B, Cu	Ge, B/Tl, Mo	B / Mo	Tl, Ag, Mo , B	Hg, As, Ag, Mo	Ag, Mo / Hg, As, Tl
Баргузинский	Zn, V	Zn, V	Ag, Cu/Pb, Tl	Ni, As/Pb, Mo	Tl , Cu, Ag,	Mo, As, Tl	Tl / Cu, Ag, As
Краевой шов Сибирской платформы	As, Hg	Hg	Cu, Zn/Tl, Mo	Mo, As/Zn	Mo , Tl, Ag	Mo , Hg, As, Ag	Mo, Ag / Tl, Hg, As
Приразломное термальное поле Кучегер	Ge, Ag	Ge, Ag	не рассчитано	Zn, Pb/V, Co	не рассчитано	Hg, Ag , Mo, Ge	Hg, Ag, Ge / Mo

Примечание: 1. при анализе дисперсии в числителе – F_1 , в знаменателе - F_2 , 2. жирным шрифтом выделены главные элементы геохимических ассоциаций

мышьяковистостью. Различия концентраций во II-й подгруппе (Ge, Mo, Sn) малозначимы за исключением геотермального поля Кучегер, характеризующегося относительно повышенным содержанием Ge. Прямым следствием повышения тепловых потоков на рифтогенных региональных разломах БРЗ являются приразломные геотермальные поля. В зоне динамического влияния Баргузинского разлома горячеводное месторождение Кучегер связано с пересечением основного разлома и поперечного сброса северо-западного простирания, ограничивающего северо-восточное замыкание долины. Тепловой поверхностный поток на площади месторождения около 0.12 км² достигает 74 Вт/м². Из просачивающихся растворов в юго-восточной части термального поля отлагается минеральная соль, представленная субстехиометрическим *мирабилитом* Na_{1.972}S_{0.9967}O₄. Величина глубинной компоненты ПТП (F_{2l}) определена как разность: $F_{2l} = F - (F_{2p} + F_k + F_{фх} + F_{эс.})$. На разломах рассчитаны доли $F_{конд}$ и $F_{конв}$ (табл. 2). Конвективный теплоперенос существенно преобладает в поверхностной части ЗДВР, особенно на восходящей ветви конвективного цикла.

Таблица 2

Поверхностный тепловой поток изученных региональных разломов

Разлом	Яркостный поток, L мВт/м ² .ср. мкм	Поверхностный тепловой поток, ПТП, F , мВт	Глубинная компонента ПТП, F_{2l} , мВт	Части F_{2l} , мВт		Доля конвективной части
				конвективная, $F_{конд}$	кондуктивная $F_{конв}$	
Тункинский	103.027	707.84	323.37	25.46±4.14	297.86±4.18	0.92
Баргузинский	85.466	587.19	362.14	25.44±2.69	336.71±2.7	0.93
Приморский	112.242	771.15	339.36	20.94±1.67	318.42±1.67	0.94
Краевой шов Сибирской платформы	103.64	708.09	289.62	18.79±0.8	270.86±0.77	0.94

Подвижные рудные элементы рассматриваются как геохимические индикаторы приразломного массопереноса. Геохимическая специализация разломов заключается, с одной стороны, в повышении средних содержаний и фонов (значение 50% накопленной частоты) (табл. 3), обусловленном влиянием исходных субстратов, по которым заложены разломы. С другой стороны, статистически обоснованное выделение собственных геохимических ассоциаций по имеющимся выборкам проб с применением факторного анализа дает разделение совокупности данных по уровню дисперсии в каждом объекте на две независимые группы элементов, среди которых первая, наиболее значимая – фактор F_1 интерпретируется как ассоциация рудных элементов субстрата, *автохтонов*, а вторая – фактор F_2 – как ассоциация привнесенных элементов – *аллохтонов*. Путем классификации данных с использованием многомерного анализа геохимических полей на основе метода главных компонент в выборках из моноэлементных классов учтены только те, в которых содержатся наивысшие коэффициенты концентрации КК (отношение концентрации к фону) с наибольшим числом точек – проб. Таким образом, определены геохимические ассоциации наиболее подвижных рудных элементов – элементов II и III групп, коррелирующие с главными факторами F_1 и F_2 . Очевидно, что в геохимических ассоциациях главное значение на Тункинском разломе и краевом шве платформы принадлежит Ag и Mo, на Баргузинском – Tl, в термальном поле Кучегер – Hg, Ag и Ge. В горизонтах поверхностных образований концентрации рудных элементов локально повышаются на 2-х видах комбинированных геохимических барьеров: 1. верхнем испарительно-сорбционном гумусо-почвенном; 2. нижнем сорбционном, окислительно-восстановительном в слоях ожелезнения (накопление на тонкодисперсном гидроксиде железа и Mn, на Fe глинисто-органическом комплексе). Корреляция рудных элементов с $C_{орг}$ отмечалась исследователями и ранее. Особое значение геохимического барьера имеет торфяная залежь термального поля Кучегер. В его нагретом торфянике на верхнем сорбционно-испарительном геохимическом барьере накапливаются

As, W, Ge, частично Mo, а на нижнем сорбционном сульфидно-глеевом – Tl, V, Pb, частично Zn и Cu.

Приразломные геохимические потоки рудных элементов сопутствуют конвективной части ПТП при тепломассопереносе по ЗДВР. Расчет проведен с учетом геохимических барьеров и временных отметок их образования. Поток P равен: $P = M / (S \cdot t)$, где M – масса, кг, S – площадь, км², t – время формирования геохимического барьера, лет. Вычисления включают следующие количественно оцениваемые параметры:

1. $C_{ком}$ – содержание компонента на барьере (почва, Fe – грунт, мг/кг),
2. t – время накопления разреза в почве 400 лет, в Fe – грунте 2107 лет в горизонте В на краевом шве, на Тункинском и Баргузинском разломах 2772 года и 3100 лет соответственно, на термальном поле Кучегер 770 лет [Чипизубов и др., 2003; Лунина и др., 2009]
3. h , см – толщина барьера в горизонте А равна 7, в горизонте В – 30 и 27.17 – на верхнем торфе и 26.92 на нижних глинах и песках в Кучегере.
4. ρ , кг/м³ – плотность материала 1300 в горизонте А, 1800 в горизонте В, на Кучегере 1200 и 1800 соответственно. Рассчитанные геохимические потоки рудных элементов в концентрационном ряду: мышьяк → таллий → ртуть уменьшаются примерно на порядок (табл. 4).

Таблица 4.

Геохимических потоки рудных элементов на крупных региональных разломах Байкальской рифтовой зоны

Разлом	Потоки, кг / км ² · год						ПТП, мВт	F гл, мВт
	As	Tl	Hg	Ag	Mo	Ge		
Тункинский	3.252	0.226	0.020*	0.089	0.189	не опр	707.84	323.37
Баргузинский	0.879	0.139	0.013*	не опр.	не опр.	не опр	587.19	362.14
Краевой шов Сибирской платформы	1.671	0.229	0.037* 0.055**	0.018	0.139	не опр	708.09	289.62
Термальное поле Кучегер	21.440*	0.413**	0.021*	0.479*	не опр	7.267*	74 Вт/м ²	9.5 МВт макс.

Примечание: * – на почве и верхнем торфе, ** – на Fe – части основания слоя В.

Поток ртути по разломам соответствует интервалу, который приближенно оценен в [Коваль и др., 2006] для БРЗ на уровне 0.0056-1.2 кг/км²·год. Тенденция зависимости концентрационных потоков от интенсивности ПТП и поверхностного теплопотока термального поля отражает процесс тепломассообмена на крупных сейсмоактивных тектонических нарушениях. Использованный способ расчета спутниковых измерений оценивает ПТП, эндогенная часть которого содержит значительную конвективную составляющую теплопереноса по ЗДВР с участием теплоносителя – водно-парогазовой субстанции. Приразломный конвективный теплопоток инициирует миграцию подвижных рудных элементов, геохимические потоки которых включают природные токсиканты As, Tl, Hg, а также Mo, Ag, Ge и радиогенный Rn. Они являются элементами «дыхания» сейсмоактивных рифтогенных разломов.

Литература

Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Саньков А.В., Ясеновский А.А., Андрулайтис Л.Д. Геохимическая активность разломов Байкальской рифтовой зоны // Доклады АН. 2006. т. 409. № 3. С. 389-393.

Лунина О.В., Гладков А.С., Неведрова Н.Н. Рифтовые впадины Прибайкалья: тектоническое строение и история развития. Новосибирск: Академическое издательство «Гео». 2009. 316 с.

Чипизубов А.В., Смекалин О.П., Семенов Р.М. Палеосейсмодислокации и связанные с ними землетрясения в зоне Тункинского разлома // Геология и геофизика. 2003. т. 44. № 6. С. 587-602.

БИОДОСТУПНОСТЬ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ Г. СВИРСКА (ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Гордеева О. Н., Белоголова Г.А.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: gordeeva@igc.irk.ru

Изучение миграции макро- и микроэлементов из почв в растения в природно-техногенных условиях в настоящее время является актуальной задачей. Это связано с тем, что некоторые микроэлементы относят также к тяжелым металлам, в повышенных концентрациях обладающих токсичными свойствами по отношению к живым организмам (медь, цинк, марганец). Мышьяк, кадмий и свинец обладают выраженными токсичными свойствами, необходимость их для нормального развития растений и животных либо крайне низкая, либо является недоказанной [Елпатьевский, 1993; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989].

Техногенные источники, расположенные на территории Южного Прибайкалья, часто соседствуют с аграрными ландшафтами, что создает потенциальную опасность включения токсичных элементов в пищевые цепи. В число основных техногенных источников загрязнения региона входит промплощадка Ангарского металлургического завода (АМЗ), расположенного в г. Свирске. На территории города имеется также аккумуляторный завод, являющийся источником Pb, Zn и Hg. В настоящем исследовании рассматривается биодоступность макро- (K, P) и микроэлементов (Mn, Cu, Zn, As, Cd, Pb) в почвах г. Свирска и его окрестностей.

Материалами исследования послужили почвы, дикорастущие и сельскохозяйственные растения, плодовые тела высших грибов, отобранные в г. Свирске, его окрестностях и на условно-фоновых участках. Все пробы почв и растений высушены до воздушносухого состояния (грибы при температуре 30° С) и проанализированы методом атомной абсорбции, картофель фоновый участка (поселки на побережье оз. Байкал) – методом ICP-MS.

Почвы и растения лесных ландшафтов. В таблице 1 представлены новые данные о содержаниях некоторых макро- и микроэлементов в почвах (гор. A₀+A) и растениях лесопарковых зон г. Свирска, удаленных от промплощадки АМЗ, и в окрестностях города.

Таблица 1

Средние содержания макро- и микроэлементов в почвах, растениях и грибах

Проба	K %	P %	Mn мг/кг	Cu мг/кг	Zn мг/кг	As мг/кг	Cd мг/кг	Pb мг/кг
Почвы								
г. Свирск, n=6	1.49	0.08	870	28.3	82.7	35.4	0.242	119.5
ПДК / ОДК почв ¹	–	–	1500	33-132	55-220	2-10	0.5-2	32-130
Региональный фон ²	1.4-1.7	–	1046-1200	46-51	84-91	–	–	10
Кларк ³	1.36	0.08	850	23.9±2.7	50-90	5-8.7	0.48±0.09	10-40
Растения								
Травы, n=3	1.38	1.83	76.3	4.23	31.7	0.075	0.010	2.26
Листья березы, n=4	0.72	1.58	195	18.3	131	0.075	0.059	4.29
Грибы, n=6	3.38	3.82	12.2	74.7	125	3.19	0.630	1.33
Грибы (фон ⁴), n=2	3.18	3.51	21.5	17.6	61.0	0.25	0.640	0.26
Кларк ³	0.3	0.07-0.12	112-630	1-33	3.0-160	0.02-0.3	0.005-0.6	0.1-2.7

¹Контроль..., 1998. ²Гребенщикова и др., 2008. ³Виноградов, 1957; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989.

⁴Усть-Ордынский Бурятский округ.

В отличие от сильно загрязненных техногенных почв вблизи АМЗ [Гордеева и др., 2010], концентрации большинства изученных элементов в лесных почвах города и его окрестностей находятся в пределах кларковых значений и не превышают допустимые нормы. Исключением является As, средние содержания которого в этих почвах составляют 3.5 ОДК. Концентрации Pb в лесных почвах на порядок выше регионального фона. Повышенные содержания в почвах двух этих элементов связаны, прежде всего, с

мышьяковыми отвалами АМЗ, материалы которого использовались для отсыпки дорог на изучаемой территории. Дополнительным источником Рb в почвах является аккумуляторный завод, а также выбросы автотранспорта. Максимальные содержания этого металла в почвах вдоль автодорог г. Свирска составляют 250 мг/кг.

Концентрации элементов в изученных растениях не всегда коррелируют с их валовыми содержаниями в почвах, хотя в целом отмечается увеличение бионакопления элементов-токсикантов вблизи техногенной аномалии. Установлено, что содержания As и Cd в надземных частях кровохлебки [Гордеева и др., 2010], произрастающей в 5-10 м от промплощадки АМЗ, на 1-2 порядка (Рb в 1,8 раза) выше, чем в кровохлебке, отобранной в окрестностях г. Свирска (рис. 1). Концентрации биофильных элементов (К, Р, Мn) в растениях этого вида, напротив, уменьшаются вблизи АМЗ и увеличиваются в окрестностях города. Содержания Cu и Zn в кровохлебке лесной и техногенной зон города отличаются незначительно.

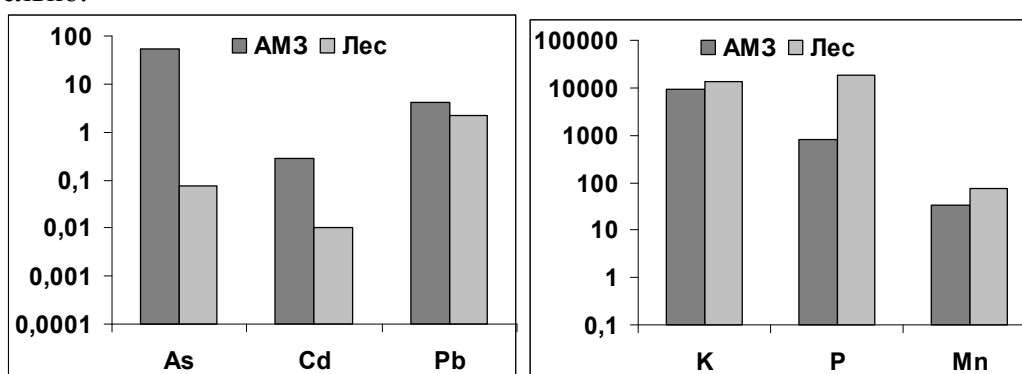


Рис. 1. Средние содержания макро- и микроэлементов в кровохлебке аптечной, мг/кг

Полученные данные свидетельствуют о снижении биодоступности необходимых элементов питания растений при увеличении поступления в них элементов-токсикантов в условиях техногенного стресса.

Одним из главных факторов, определяющих биодоступность химических элементов, является их подвижность в почвах. Ранее [Гордеева и др., 2010] было установлено, что в техногенно загрязненных почвах вблизи отвалов АМЗ подвижность всех тяжелых металлов резко возрастает, чему способствуют кислые значения рН почвенного раствора. Увеличение концентраций тяжелых металлов в подвижных фракциях почв промплощадки АМЗ привело к значительному накоплению металлов и As в произрастающих на этих почвах растениях. И напротив, снижение доли подвижной фракции тяжелых металлов и As в почвах лесной зоны г. Свирска и его окрестностей способствовало уменьшению бионакопления этих элементов, что видно на примере кровохлебки аптечной (рис. 1).

Бионакопление в значительной мере определяется видовой принадлежностью растений. Изучение растений, отобранных в окрестностях г. Свирска на удалении от промплощадки АМЗ, показало, что листья березы (нижняя часть кроны) аккумулируют Mn, Cu, Zn и Cd в больших концентрациях, чем кровохлебка. Содержания указанных металлов в растениях обоих видов находятся в пределах кларков.

Тем не менее, количества Zn в листьях березы на порядок превышают его содержания в почвах. Среди тяжелых металлов Zn, как и Mn, обладают повышенной биофильностью и имеют свойство накапливаться в листьях [Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989] и березовом соке [Елпатьевский, 1993; Белоголова, Матяшенко, 2010]. Кроме того, отмечается повышенное, относительно кларков, накопление Рb листвой березы, что может быть обусловлено не только влиянием АМЗ, но и аккумуляторным заводом, выбросами автотранспорта.

В изученных древесно-травянистых растениях установлены также высокие, по сравнению с кларками, содержания К и Р. Оба вида растений аккумулируют Р в количествах, на два порядка превышающих содержания его в почвах, что объясняется высокой биофильностью К и Р, участием их в жизненно важных физиологических процессах.

Грибы значительно отличаются от растений способностью аккумулировать макро- и микроэлементы, в том числе тяжелые металлы (табл. 1). Это связано с биологическими особенностями строения грибов, плодовые тела которых растут на мицелии, простирающемся на сотни метров в верхнем горизонте почв. Вся поверхность мицелия впитывает различные химические элементы, которые затем поступают в карпофоры. Установлено, что концентрации К, Cu и Cd в плодовых телах грибов в 2.3-2.6 раз, а Р и Zn на 1-2 порядка больше их концентраций в почвах. В то же время для грибов отмечается меньшая аккумуляция Mn и Pb по сравнению с растениями.

Выявлено повышенное накопление As, Pb, Cu и Zn грибами, произрастающими на территории г. Свирска и в его окрестностях, относительно грибов фонового участка. Этот факт характеризует специфику техногенных ландшафтов г. Свирска, где основными элементами-загрязнителями являются As, Pb, Cd, Cu, Zn и некоторые другие.

Кадмий накапливается в грибах независимо от степени загрязнения ландшафта – концентрации его одинаковы на фоновом и техногенном участках. Причиной повышенной аккумуляции Cd, как и других тяжелых металлов, грибами может быть способность металлов связываться сульфгидрильными группами специфических белков – металлотионеинов, входящих в состав «белковых» организмов, к которым относятся и грибы. Последнее свойство можно рассматривать как механизм закрепления и детоксикации тяжелых металлов. Кроме того, известно, что между Cd и Zn, в силу геохимического сродства, возможен биологический изоморфизм, в результате которого Cd поглощается грибами и растениями активнее Zn [Елпатьевский, 1993; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989].

Почвы и растения сельскохозяйственных ландшафтов. Почвы дачных участков г. Свирска, как и лесные почвы, характеризуются высокими концентрациями As и Pb, превышающими допустимые нормы (табл. 2). В целом, в пахотном горизонте этих почв повышены, относительно условно-фоновому участку, содержания всех изученных макро- и микроэлементов, в том числе наиболее опасных тяжелых металлов. Это обусловлено тем, что дачные участки расположены в 200-500 м от промплощадки мышьякового завода. В результате многолетней водной, воздушной, механической миграции техногенных частиц АМЗ, содержащих различные элементы, в том числе тяжелые металлы, произошло заметное увеличение их концентраций в сельскохозяйственных почвах города. Это загрязнение носит локальный характер, о чем свидетельствуют низкие содержания химических элементов в пахотных почвах окрестностей г. Свирска, сопоставимые с условно-фоновыми почвами. Несмотря на это, во всех изученных сельскохозяйственных почвах установлено превышение концентраций Cu, Zn и Pb относительно обычного их содержания в почвах данной категории (табл. 2). Для As это превышение выявлено только в почвах дачных участков.

Таблица 2

Средние содержания макро- и микроэлементов в сельскохозяйственных почвах и растениях

Проба	К %	Р %	Mn мг/кг	Cu мг/кг	Zn мг/кг	As мг/кг	Cd мг/кг	Pb мг/кг
Почвы								
Г. Свирск (дачи) n=8	1.74	0.160	820	56.5	159	123	0.41	297
Окрестности г. Свирска, n=3	1.70	0.085	860	31.7	88.3	12.3	0.17	26.7
Условный фон ¹ , n=8	1.75	0.081	1000	32.9	91.0	11.2	0.20	20.5
Обычное в почвах ²	–	–	–	1-20	3-50	0.1-20	0.1-1	0.1-20
ПДК почв ²	–	–	–	100	300	20	3	100
Растения								
Картофель (г. Свирск), n=7	2.07	1.35	9.4	3.30	18.3	0.54	0.022	0.105
Картофель (фон ³), n=4	–	0.088	4.3	2.80	10.3	0.011	0.006	0.030
Картофель (г. Усолье ⁴), n=2	3.01	2.08	7.0	3.30	24.5	0.05	0.028	0.110
Морковь (г. Свирск), n=2	2.86	1.68	14.7	2.25	22.5	2.34	0.050	0.185
Морковь (г. Усолье ⁴), n=2	2.92	2.35	6.55	3.70	25.0	0.05	0.022	0.130

¹В 15 км от г. Свирска. ²Для пахотных почв [Klock, 1980]. ³Оз. Байкал. ⁴Г. Усолье-Сибирское.

Сельскохозяйственные растения проявляют те же закономерности бионакопления, что и древесно-травянистая растительность, грибы. Различные виды овощных культур также отличаются способностью аккумулировать химические элементы. Установлено, что картофель г. Свирска в меньшей степени накапливает изученные элементы по сравнению с морковью, отобранной там же. Специфика техногенно загрязненной территории г. Свирска проявляется в том, что выращенные в его пределах овощи содержат повышенные на 1-2 порядка количества As по сравнению с промышленным г. Усолье-Сибирское и условно-фоновым участком, расположенным на побережье оз. Байкал. Это свидетельствует о том, что в пахотных почвах г. Свирска As находится в доступных для растений формах. Проведенные ранее исследования [Гордеева и др., 2010] подтверждают, что доля подвижного As в почвах дачных участков г. Свирска достаточно высокая, выше, чем в технозомах вблизи АМЗ.

В целом тенденция повышенного, относительно фона, бионакопления потенциально опасных и токсичных элементов (Cu, Zn, As, Cd, Pb), как и необходимых элементов питания (P, Mn), прослеживается для всех овощей, выращенных в пределах промышленных городов (табл. 2).

Таким образом, биодоступность химических элементов в природно-техногенных условиях зависит от разных факторов. Среди них главное значение имеют формы нахождения элементов в почвах. Увеличение доли подвижных фракций тяжелых металлов в почвах приводит к возрастанию накопления их растениями и, одновременно, к снижению поступления основных элементов питания. Миграция As в системе «почва-растение», рассмотренная на примере г. Свирска, показывает, что увеличение подвижных форм этого элемента в почвах неизбежно приводит к накоплению его как в дикорастущих, так и культурных растениях. Последнее обстоятельство имеет важное значение в связи с возможностью поступления As в организм животных и человека.

Миграция химических элементов из почв в растения определяется также видовой принадлежностью растений. В связи с этим уровни содержания элементов в растениях, произрастающих в одинаковых геохимических условиях, сильно различаются.

Грибы можно отнести к организмам-аккумуляторам химических элементов, в том числе тяжелых металлов, что обусловлено особенностями биологического строения этих организмов. Свойство тяжелых металлов связываться с белковыми структурами грибов приводит к значительному накоплению в них элементов-токсикантов, но может также рассматриваться как механизм закрепления и детоксикации.

Работы выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-05-00257-а.

Литература

Белоголова Г. А., Матяшенко Г. В. Береза (*Betula pendula* Roth) как индикатор эколого-геохимических условий в техногенных зонах Южного Прибайкалья // География и природные ресурсы. 2010. № 1. С. 63-70.

Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 238 с.

Гордеева О. Н., Белоголова Г. А., Гребенщикова В. И. Распределение и миграция тяжелых металлов и мышьяка в системе «почва-растение» в условиях г. Свирска (Южное Прибайкалье) // Проблемы региональной экологии. 2010. №3. С. 108-113.

Гребенщикова В. И., Лустенберг Э. Е., Китаев Н. А., Ломоносов И. С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон) / под научн. ред. акад. М. И. Кузьмина. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. – 234 с.

Елпатьевский П. В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. – М.: Наука, 1993. – 253 с.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. 440 с.

Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / под ред. Исаева Л. К. – СПб: эколого-аналитический информационный центр «Союз», 1998. – 896 с.

Klock A. Richtwerte-80. Orientierungsdaten for tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturbuden // Mitteilungen VDLUFA. 1980. H. 1-3. S. 9-11.

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Гребенщикова В.И.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск,
e-mail: vgreb@igc.irk.ru*

Эколого-геохимическое изучение окружающей среды приобретает в настоящее время большое значение, так как результатом является определение территорий, благополучных для проживания человека. Окружающая среда состоит из многих сопряженных компонентов. Интерес представляет накопление и перераспределение токсичных элементов в биотических и абиотических компонентах в экосистеме в целом или в некоторых сопряженных ее составляющих: коренные породы-почва-снеговой покров-вода-донные осадки-продукты питания-биосубстраты человека и др. Эколого-геохимические исследования проводились как на всей территории Байкальского региона, так и в районах промышленных городов и некоторых рудных месторождений. Анализы элементов выполнялись в аккредитованном Аналитическом секторе ИГХ СО РАН. Рассмотрим выявленные закономерности на примере отдельных токсичных элементов.

Коренная порода-почва-донные осадки-вода. Область повышенных содержаний ртути в различных компонентах окружающей среды Байкальского региона образует широкую полосу по левобережью р. Ангары от озера Байкал до города Зима. Этот район представляет собой Ангаро-Ленскую структурно-формационную зону, где преимущественно распространены карбонатно-глинистые породы (R_3), карбонатно-галогенно-гипсоносные, алевролит-песчаниковые отложения ($V-P_z$) и породы юрского угленосного бассейна – алевролиты, конгломераты, песчаники, угли. С одной стороны, повышение содержаний ртути в этой области в почвах связано с угленосными породами, с другой – они могут отражать зону глубинного разлома, фиксируемого руслом реки Ангары, поскольку известны данные о повсеместной приуроченности относительно повышенных концентраций ртути к зонам тектонических нарушений, в том числе и к Байкальской рифтовой зоне. Так, повышенные содержания ртути отмечены в воде Байкала на глубине 600-1200 м, где ее содержание в 2-5 раз выше, чем в поверхностной воде Байкала (2-25 м), но не превышает предельно допустимой концентрации (ПДК) (аналитик Л.Д. Андрулайтис). Известно также заметное повышение содержаний ртути в воде глубинных источников и в воде истока реки Ангары во время землетрясений (1998-1999 гг.) [Коваль и др., 2003] или ураганов (2004 г.).

Источником техногенной Hg в почвах в Байкальском регионе являются химические предприятия ООО «Усольхемпром» (г. Усолье-Сибирское), ООО «Саянскхимпласт» (г. Зима), где ранее использовался ртутный электролиз. Еще одним источником поступления Hg являются угледобывающие предприятия Прибайкалья и воздушный перенос ее при сжигании угля на ТЭЦ. В сельскохозяйственных областях отмечается агрохимическое загрязнение почв, где в качестве удобрения ранее использовался препарат гранозан, содержащий Hg. Относительно повышенные содержания Hg, обусловленные техногенными источниками, отмечаются преимущественно в верхних горизонтах почв, а стабильные содержания Hg во всех горизонтах почв обусловлены природными источниками – коренными породами.

Несмотря на большой техногенный пресс за счет промстоков с химических предприятий, содержание Hg в речных водах региона и в воде Братского водохранилища ниже ПДК для питьевой воды, так как Hg локализуется в основном на геохимических барьерах. Однако при аварийных сбросах сточных вод с промышленных предприятий седиментационный барьер не «справляется», и содержание Hg в воде временно увеличивается.

Проведенные исследования показали, что на всей территории Прибайкалья средние содержания Hg во всех компонентах окружающей среды не превышают средних содержаний по мировым данным, и рассматриваемая территория (за исключением химических

промплощадок) относится к группе относительно удовлетворительного состояния. Вместе с тем, геохимической особенностью почв региона является избыточное среднее содержание ртути относительно кларка в земной коре ($4.5 \times 10^{-6}\%$) практически на всей территории Прибайкалья.

Снег-почва. Каждый промышленный город Байкальского региона имеет свою геохимическую специфику в плане наличия разных предприятий – химические, металлургические, строительные или закрытые после войны заводы. По основным токсичным элементам (Hg, Pb, Be, Zn, Cu, As, Cd, F и др.) отчетливо выделяются по составу снеговой воды, твердого осадка снега и по химическому составу почв следующие города Прибайкалья: Усолье-Сибирское (повышенные содержания Hg, Si, B), Зима (Hg, Co), Шелехов (F, Be, Al), Свирск (As, Cd, Pb, Zn), Ангарск (Mo, U, S). Между отмеченными повышенными содержаниями элементов в каждом городе отмечается корреляция.

Коренная порода-почва-вода-растение. Влияние минерального и химического состава коренных пород на сопряженное почвообразование известно уже давно. Нами это подтвердилось на нескольких примерах в регионе, в частности на химическом составе почв, развитых на карбонатитах Белозиминского тантал-ниобиевого месторождения (Восточный Саян). Определение содержаний Nb, Ta, U, Th в пробах пород, почв и золе растений проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа (аналитик Т.С. Айсуева), а в воде – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (аналитики Е.В. Смирнова, Н.Н. Пахомова).

Содержания элементов в карбонатитах существенно различаются, что связано с наличием в них рудных минералов. Содержания Nb варьируют от 9 (в нерудных образцах) до 1052 мг/кг. Содержание Ta достигало 38 мг/кг, однако он обнаружен не во всех пробах. В пробах с повышенным содержанием Ta также обнаруживаются и повышенные содержания U (до 45 мг/кг). Содержания Th в породах изменялись от 3 до 187 мг/кг (среднее 71 мг/кг). Региональный фон урана в коренных породах составляет 1.3 мг/кг, а тория – 3.8 мг/кг [Гребенщикова и др., 2008]. Измерение мощности эквивалентной дозы гамма-излучения проводилось с помощью дозиметра ДКГ-07Д «Дрозд». В различных пунктах измерений она варьировала от 0.18 до 4.34 мкЗв/час, что соответствует 1.6-38.0 мЗв/год при норме 1 мЗв/год для населения. Наибольшие значения выявлены в приземном слое воздуха на разрушенной фабрике, что в первую очередь связано с высокими содержаниями Th и U в техногенных отходах. По радиэкологическому фактору пос. Белая Зима ранее был признан зоной экологического бедствия [Государственный доклад..., 1996] и прекратил свое существование.

Почвы этого района по показателю кислотности характеризуются близкой к нейтральной или слабокислой реакцией среды. По химическому составу все почвы характеризуются низкими содержаниями SiO₂ и высокими – Ca, Sr, P, а также редких и рассеянных металлов. Изучение распространения Ta, Nb, U, Th в почвах показывает повышенные их содержания, так как почвы унаследуют химический состав пород (табл. 1). Для Nb и Ta характерным оказалось увеличение их содержаний с глубиной. Уран достаточно равномерно распределен в профиле горной дерново-карбонатной выщелоченной почвы. Для Th в разных типах почв заметных изменений содержаний не обнаружено. Региональный фон U в аккумулятивных горизонтах почв Прибайкалья составляет 2.01 мг/кг, а Th – 6.26 мг/кг [Гребенщикова и др., 2008]. Дополнительный техногенный привнос в почвы токсичных металлов, очевидно, был связан с переработкой тантал-ниобиевых руд. Анализ химического состава проб техногенной пыли, взятой на заброшенной фабрике, показал, что содержания элементов здесь достигают очень высоких значений: Nb до 16.69 %, Ta 0.443 %, Th 0.29 %. По сравнению с этими элементами, пыль в меньшей степени обогащена U до 50 мг/кг (0.005 %).

С целью изучения вовлечения Nb и Ta в биологический круговорот изучался химический состав растений: хвоя пихты, зеленые части злаковых, папоротников, лютиков.

В золе этих растений изучаемые элементы методом РФА не были обнаружены, что может свидетельствовать об их низком вовлечении в биогенный круговорот (несмотря на высокое содержание в почвах).

Таблица 1

Содержание в почвах ниобия, тантала и радиоактивных элементов, мг/кг				
Почвенный горизонт	Nb	Ta	Th	U
Горная дерново-карбонатная выщелоченная почва на делювии карбонатитов				
A ₀ (На массу золы)	87	Не опр.	Не опр.	Не опр.
A	1756	96	43	23
AB _m	1451	90	40	25
B _m	3198	143	51	24
Аллювиально-луговая				
A	373	< 30	31	6
B	262	< 30	47	9

Химический состав донных отложений реки (в районе поселка) отражает химический состав почв и почвообразующих пород. Здесь также обнаружены повышенные содержания (мг/кг) Nb (450), U (8) и Th (42).

Изучение химического состава воды не выявило активной водной миграции элементов, что связано как с особенностями формирования водного стока, так и с малой миграционной способностью Nb, Ta и Th [Перельман, 1961]. Воды реки характеризуются низкой минерализацией (71 мг/дм³), характерной для рек региона в целом, а также низкими содержаниями изученных элементов (мкг/дм³): Nb 0.0005; Ta 0.0003; Th 0.0013; U 0.056.

Коренные породы и дренирующие их поверхностные воды. Характерной особенностью Ангаро-Витимского батолита, занимающего около 150 тыс. кв. км вдоль восточного побережья озера Байкал, является отсутствие в слагающих его гранитах отрицательной аномалии Eu, что обычно не характерно для гранитов и даже, наоборот, в некоторых разновидностях гранитов батолита присутствует положительная европиевая аномалия (Eu/Eu* – 1.1-4.0). На западном побережье озера магматические породы с таким характером распределения редкоземельных элементов не имеют распространения.

Сравнение распределения редкоземельных элементов в гранитах и в воде восточных притоков Байкала показывает, что положительные Eu аномалии в гранитах, занимающих значительную площадь, наследуются водой дренирующих притоков при взаимодействии воды с гранитами Ангаро-Витимского батолита, и характер распределения Eu в воде вообще является характеристикой пород водосборных территорий. С другой стороны, наличие положительной Eu аномалии в воде притоков [Склярова, Скляров, 2009] указывает на широкое распространение гранитоидов с положительной аномалией Eu в спектре редкоземельных элементов на территории батолита. С западной стороны Байкала в воде притоков отсутствует положительная аномалия Eu как в породах, так и в воде притоков.

Продукты питания-биосубстраты человека. Продукты питания являются одним из основных источников поступления токсичных элементов в организм человека. Исследуя микроэлементный состав органов и тканей рыб, овощных растений можно получить наиболее объективную биогеохимическую оценку экосистем. Мышьяк и ртуть являются одними из самых опасных химических экотоксикантов, поскольку имеют широкое распространение в объектах окружающей среды Прибайкалья и вызывают тяжелые последствия в живых организмах. Результаты анализов показали, что в мышечной ткани рыб Братского водохранилища содержание As (район г. Свирска, где находится разрушенный завод по производству мышьяка) и Hg (район г. Усолъе-Сибирское, химическое предприятие) превышали уровень ПДК и фоновые значения на 2-3 порядка [Коваль и др., 2008; Пастухов и др., 2008]. В местных овощных культурах (картофель, капуста, свекла,

морковь и др.) в районе г. Свирска также повышено содержание As, а в районе г. Усолье-Сибирское – Hg [Белоголова и др., 2009; Гордеева и др., 2010].

В биосубстратах человека токсиканты могут накапливаться до высоких пределов. Особенно четко это проявлено на примере интенсивного накопления Hg, Pb, As и Cd в волосах детей [Склярова и др., 2010]. Исследование влияния техногенной нагрузки в промышленных городах Прибайкалья на элементный состав волос его жителей показало, что содержание Al, Mn, Cd и Pb более, чем на порядок, превышают установленные физиологические нормативные значения.

Таким образом, в пределах Байкальского региона установлена отчетливая корреляция элементов между различными сопряженными компонентами окружающей среды и биосубстратами человека.

Литература

Белоголова Г.А., Гордеева О.Н., Коваль П.В., Джао К.Х., Гао Г.Л. Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в техногенно-трансформированных черноземах Южного Приангарья и Северо-Восточного Китая // Почвоведение. 2009. №4. С. 1-12.

Гордеева О.Н., Белоголова Г.А., Гребенщикова В.И. Распределение и миграция тяжелых металлов и мышьяка в системе «почва-растение» в условиях г. Свирска (Южное Прибайкалье) // Проблемы региональной экологии. 2010. №3. С. 108-113.

Государственный доклад. О состоянии окружающей природной среды Иркутской области в 1995 г. – Иркутск. 1996. – 227 с.

Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон). – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2008. – 236 с.

Коваль П.В., Бутаков Е.В., Виноградова Т.П., Пастухов М.В., Удодов Ю.Н. Ртуть в биогеохимическом цикле Братского водохранилища и экологические последствия ртутного загрязнения // Изменение окружающей среды и климата: природные и связанные с ними техногенные катастрофы. – М.: ИФЗ РАН. 2008. Т. 4. С.97-112.

Коваль П.В., Удодов Ю.Н., Андрулайтис Л.Д., Саньков В.А., Гапон А.Е. Ртуть в воде истока р. Ангары: пятилетний тренд концентрации и возможные причины его вариаций // Доклады Академии наук. 2003. Т. 389. № 2. С. 235-238.

Пастухов М.В., Гребенщикова В.И., Андрулайтис Л.Д., Рязанцева О.С., Азовский М.Г. Биоаккумуляция ртути рыбами Братского водохранилища // Материалы объединенной III Всероссийской конференции по водной токсикологии, посвященная памяти Б.А. Флерова «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы» и конференции по гидроэкологии «Критерии оценки качества вод и методы нормирования антропогенных нагрузок» (п. Борок, 11-16 ноября 2008 г.). 2008. С.66-70.

Перельман А.И. Геохимия ландшафта. – М.: Географгиз. 1961. – 496 с.

Склярова О.А. Андрулайтис Л.Д. Белоголова Г.А. Микроэлементный состав волос – биоиндикатор антропогенной нагрузки территории (на примере промышленных районов Иркутской области) // Геоэкологические проблемы современности. Доклады 3-й Международной конференции. Владимир. 2010. С. 271-273.

Склярова О.А., Скляров Е.В. Геохимическая специфика водосборного бассейна как определяющий фактор распределения редкоземельных элементов в притоках озера Байкал. Материалы совещания «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса: от океана к континенту». 2009. Вып. 7. Т. 2. С. 87-90.

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОДЕРЖАНИИ УРАНА И ТОРИЯ В ПОЧВЕННОМ ПОКРОВЕ ГОРОДСКОЙ ТЕРРИТОРИИ ИРКУТСКА И ЕГО ПРИГОРОДА

Грицко П.Ц., Гребенщикова В.И., Айсуева Т.С.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г.Иркутск,
e-mail: rysya-87@mail.ru*

Почвы содержат широкую гамму радиоактивных элементов естественного и техногенного происхождения. Особое внимание к изучению содержаний радиоактивных элементов вызвано их способностью накапливаться в почвенном покрове, как в долговременной депонирующей среде, и возможностью их поступлению по трофическим цепям, в конечном итоге, в организм человека.

Почвенный покров г. Иркутска постоянно подвергается изменению под воздействием как природных, так и антропогенных факторов. Размещение города Иркутска в пониженной части рельефа способствует осаждению выбросов от промышленных предприятий, ТЭЦ и автотранспорта в его котловинной части, а климатические условия не способствуют достаточному рассеиванию поллютантов [Шергина, Михайлова, 2007].

Цель данной работы – оценить степень антропогенной нарушенности почвенного покрова крупного промышленного города Иркутска на основании более новых результатов исследования содержаний в верхнем горизонте почв урана и тория.

Объектом исследования послужили городские почвы и естественные природные почвы в окружении Иркутска и его сопредельных территорий, расположенные в различных функциональных зонах (промышленных, селитебных, природно-рекреационных). В основном пробные площади в городе находились в местах, наиболее подверженных антропогенному воздействию.

Исследуемая территория города и его окружения по заранее составленной и адаптированной с учетом проходимости местности карте масштаба 1:100000 «разбивалась» на участки 1000x1000 м, на каждом из которых проводилось опробование почв и почвогрунтов. Одновременно проводилось сопряженное измерение мощности экспозиционной дозы гамма-излучения (МЭД). Измерение МЭД выполнялось дозиметром ДКГ-07Д «ДРОЗД» на уровне 1 м от поверхности земли.

Основные исследования проводились летом (июнь-август) 2010 г; в 2011 году было произведено повторное, по более густой сети (500x500 м) опробование почвенного покрова в точках, показавших максимумы значений концентраций радионуклидов. В общей сложности было отобрано и проанализировано 199 почвенных проб.

Для определения U и Th в почвах использовался неdestructивный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). В отличие от геоаналитических методов, которые, как правило, основаны на разложении анализируемых объектов, РФА почв позволяет анализировать их без изменения естественного состояния. Рентгенофлуоресцентное определение U и Th выполняли на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer фирмы Bruker AXS (Германия) в аналитической лаборатории ИГХ СО РАН (аналитик Т.С. Айсуева). Условия измерения: трубка с Rh-анодом, ускоряющее напряжение $V=50$ кВ, сила тока $I=40$ мА, кристалл LiF200. Излучатели для анализа готовили в виде прессованных таблеток на подложке из борной кислоты (усилие прессования 12 т). Для повышения прочности излучателей в качестве связки использован химически чистый синтетический воск.

Содержание определяемого элемента рассчитывали по интенсивностям с помощью процедуры α -коррекции, имеющейся в программном обеспечении SPECTRAplus. Повторяемость определения U и Th характеризуется относительным стандартным отклонением для U – 7 %, Th – 2 %. Предел обнаружения элементов составляет 1 мг/кг. Правильность методики определения U и Th в почвах оценивали с помощью стандартных образцов.

Результаты экспериментальных материалов подвергались статистической обработке с использованием программного пакета ArcGis методом Kernel interpolation: были построены моноэлементные карты площадного распределения тория, урана и их соотношения в поверхностном горизонте почвенного покрова города Иркутска и его периферии, на которых выделены собственно фоновые и так называемые, условно «аномальные участки», отражающие степень загрязнения почв.

Анализ полученных эмпирических данных проводили в сравнении с фоновым содержанием исследуемых поллютантов в верхнем горизонте почв по Байкальскому региону [Гребенщикова и др., 2008], которое для U составило 2.01 мг/кг, для Th 6.26 мг/кг. По результатам исследования в 2011 г. в почвах г. Иркутска и его окружения фоновое содержание U оказалось практически идентичным региональному фону – 2.1 мг/кг, Th – несколько выше регионального фона – 9.1 мг/кг. Среднее содержание урана составило 3,48 мг/кг, тория – 9.35 мг/кг. Для сравнения по А.П. Виноградову [1957] среднее содержание в гумусовых горизонтах почв для U составляет 1 мг/кг, для Th 6 мг/кг (табл. 1). В целом, в почвах города Иркутска разброс содержаний как урана (от < 1 до 44.9 мг/кг), так и тория (от 2.90 до 27.44 мг/кг) значителен, что свидетельствует о неоднородном характере распределения радионуклидов в почвенном покрове.

Таблица 1

Содержание урана и тория в поверхностном горизонте почв г. Иркутска и его окружения, мг/кг

Параметр	U	Th
Максимальное содержание	44.9	27.44
Минимальное содержание	0.5	2.9
Среднее содержание	3.48	9.35
Кларк [Виноградов, 1957]	1	6
Региональный фон в аллювиальных почвах Байкальского региона [Гребенщикова и др., 2008]	2.01	6.26
Локальный фон г. Иркутска*	2.1	9.1

*Локальный фон является медианой и рассчитан на основании анализов 199 проб почв по г. Иркутску и его окружению.

В результате исследования (2010 г.) в почвенном покрове города и периферии выявлены локальные «аномалии» содержаний радионуклидов, приуроченные, главным образом, к промышленным предприятиям, что связано со спецификой их деятельности. Максимальные концентрации урана проявились в виде трех небольших по площади участков в районе Иркутска-II: возле теплоэлектроцентрали, работающей на угле и вблизи взлетной полосы ОАО НПК «Иркут» (Иркутский авиазавод) – 23.30 мг/кг и 15.80 мг/кг соответственно, а также на острове Юность возле Детской железной дороги – 18.74 мг/кг.

Максимальные содержания тория сконцентрированы в Правобережном районе Иркутска: вблизи военной базы микрорайона Зеленый – 27.44 мг/кг, возле Радищевского кладбища – 16.94 мг/кг, а также на одном из дачных участков садоводства микрорайона Топкинский – 11.04 мг/кг.

Работа, проведенная в 2011 г., более локализовала ранее выявленные ореолы сосредоточения повышенных значений содержаний радионуклидов. Следует отметить, что практически все места, где обнаружены максимумы значений концентраций U и Th по результатам РФА в 2010 г., не подтвердили «свою аномальность» при повторном, более учащенном отборе проб.

Повышенные значения, как тория, так и урана, ограничились лишь одной точкой, что говорит о локальном и кратковременном источнике привноса поллютантов. Исключением

явилась почвенная проба (№ 6), отбор которой производился на о. Юность в непосредственной близости от Детской железной дороги (табл. 2). Эта проба выявила повышенные значения обоих радионуклидов в 2010 г. в самой точке и в 2011 г. в радиусе 500 м по обе стороны от опробуемой точки. По слухам, которые предстоит проверить будущими исследованиями, территория около Детской железной дороги была сформирована привозным грунтом из поселка Ангасолка Иркутской области. Более того, исследуемая почва содержала в себе мелкий обломочный материал (гравий), который был тщательно отобран из навески и отправлен на анализ.

Повышенными значениями U и Th относительно 2010 г. выделяется также проба № 2, которая взята непосредственно на газоне автозаправочной станции возле рынка «Покровский». Рассматриваемая территория замусорена промышленными и бытовыми отходами, в связи с этим, повышенные концентрации радионуклидов в данной пробе, вероятно, обусловлены техногенным источником – привезенным почвогрунтом.

Таблица 2

Сравнительные данные почвенного пробоотбора и измерений МЭД (мкЗв/ч) в 2010 и 2011гг. по городу Иркутску и его периферийным площадям, мг/кг

№№ пробы	U	Th	МЭД	Место отбора пробы
1	23.3	9.30	0.16	Иркутск-II, около взлетной полосы ОАО НПК "Иркут"
	5.4	8.4	0.14	
	2	6.2	0.13	
	2.6	7.4	0.13	
2	14.25	9.54	0.19	Предместье Марата, рынок «Покровский», АЗС
	15.4	10.5	0.14	
	8.9	9.8	0.14	
3	2.73	16.94	0.15	Радищевское кладбище
	2.1	15	0.15	
4	7.08	27.44	0.21	п. Зеленый, вблизи военной базы
	1.3	5	0.18	
5	13.13	11.04	0.17	мкр. Топкинский, садоводство
	3.5	11	0.13	
	1.8	8	0.13	
6	18.74	8.47	0.16	о. Юность, ДЖД
	44.9	11.1	0.12	
	18.9	9.5	0.14	

*Жирным шрифтом отмечены значения пробоотбора в 2010г.

Средний гамма-фон для Иркутской области, по данным наблюдений Иркутского межрегионального территориального управления Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, составляет 0.20 мкЗв/ч [Государственный доклад..., 2011].

Измерения МЭД гамма-излучения на исследуемой территории в местах повышенного содержания радионуклидов несколько превышают величину среднего гамма-фона, характерного для данной местности: минимальное значение 0.11 мкЗв/ч, максимальное – 0.26 мкЗв/ч (проявившееся непосредственно напротив взлетной полосы ОАО НПК «Иркут», Иркутский авиазавод и на острове Юность возле Детской железной дороги), фоновое значение, исходя из статистических расчетов, составляет 0.15 мкЗв/ч.

Полученные результаты распределения валового содержания Th и U в почвенном покрове Иркутска и его пригородных зон свидетельствуют о широкой изменчивости

содержаний этих элементов, которые зачастую превышают региональный фон. Более частое опробование вокруг точек, показавших максимумы содержаний поллютантов, выявило локальные техногенные источники, хоть и не занимающие значительную площадь на территории города и его периферии, но, тем не менее, требующие систематического контроля. Выявление подобных негативных процессов (источников) в почвах городских территорий позволит наиболее объективно подойти к решению вопроса об улучшении и сохранении природных свойств почв в условиях антропогенного пресса промышленного города и, более того, разработать перспективные мероприятия по улучшению и восстановлению почвенного покрова, сохранению его природного функционирования в экосистеме города.

Литература

Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – Москва: Изд-во АН СССР, 1957. – 237 с.

Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2010 году. – Иркутск: ООО Форвард, 2011. – 400 с.

Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон). – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. – 234 с.

Шергина О.В., Михайлова Т.А. Состояние древесных растений и почвенного покрова парковых и лесопарковых зон г. Иркутска. – Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2007. – 200 с.

MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF LAKE MALYE CHANY BOTTOM SEDIMENTS

A.N. Zhdanova

*V.S. Sobolev Institute of geology and mineralogy SB RAS, Novosibirsk,
e-mail: zhdanova@igm.nsc.ru*

Lake Chany is located in the central part of Baraba steppe at the south of Western Siberia and it is the largest closed water basin between the Ob and Irtysh Rivers. The surface area of the lake is about 1707 km², with a mean depth of 2.2 m. The Kargat and Chulym rivers flow into the lake from the northeast. Lake Chany consists of three associated lakes, Lakes Bolshye Chany, Malye Chany and Yarkul, which are connected by narrow channels. Before 1972 Lake Bolshye Chany consisted of four pools, Chinyaikhinskii, Tagano-Kazantsevskii, Yarkov and Yudinskii. To decrease the surface area evaporation of lake and to increase the water level in the central part of Bolshye Chany there was constructed dam separated Yudinskii pool from Bolshye Chany. The Lake Malye Chany together with pools from Bolshye Chany forms a lake chain. The salinity of the chain increases from the point where the river flows into Lake Malye Chany to the innermost part of the lake complex, Yudinskii pool of Bolshye Chany. The chosen study sites were the central parts of Lake Malye Chany. The core (the length 360 cm) has been obtained from this part of the lake in 2006. The core from Lake Malye Chany was sampled at 10 cm. The aim of this work is the mineral and

chemical composition investigation of bottom sediments of Lake Malye Chany by methods of X-ray diffraction, IR-spectroscopy, XRF-SR.

It was established that the mineral association of Lake Malye Chany bottom sediments includes quartz, feldspars, carbonates, gypsum, bassanite, pyrite, mica, chlorite and kaolinite. The quartz and feldspars are more abundant in the lower part of the core at intervals from 360 to 156 cm and from 360 to 180 cm, respectively. At the upper part of the core the amounts of these minerals decrease about two times. Carbonates are presented by calcite and Mg-calcite with the amount of MgCO₃ from 4 to 10 mol. %. The former was observed at the interval from 360 to 108 cm and the latter was from 220 to 0 cm. Gypsum, bassanite and pyrite are observed only in the upper part of the core to the depth of 100 cm.

$\delta^{18}\text{O}$ carbonate values range from -11 to -5 ‰. The oxygen isotopic data are characterized by low values (-11 to -10‰) near the base of the core from 350 to 230 cm. In the middle part of the core (from 230 to 120 cm) $\delta^{18}\text{O}$ values increase from -8 to -5.5 ‰ and then they drop to -8.5 ‰ in the upper part of the core (120-10 cm). $\delta^{13}\text{C}$ carbonate values range from -6 to 0 ‰. The lowest $\delta^{13}\text{C}$ values (-6 to -5 ‰) are observed near the base of the core at the same interval where $\delta^{18}\text{O}$ values are also low. Following this decline, $\delta^{13}\text{C}$ values display a gradual overall increase upwards on the core.

In Malye Chany Lake, the Sr/Ca ratio in sediments reflects changes in mineralogy and in the past lakewater chemistry. Samples from 350 to 240 cm have low Sr/Ca ratio. The shift to Mg-calcite precipitation in interval from 230 to 130 cm doubled the Sr/Ca values. Upward on the core Sr/Ca values decreased gradually. The content of CaO and MgO sharply increased on the border of two lithological units (180 cm).

A multi-proxy approach, which integrates different (mineralogical and elemental composition, $\delta^{18}\text{O}$ carbonate and $\delta^{13}\text{C}$ carbonate) datasets, provides an opportunities to limit and constrain paleoclimatic interpretations. According to our datasets, we select three units. Unit I (350-230 cm) is characterized by low $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and Sr/Ca values and absence of Mg-calcite that indicate high lake level and low salinity.

Across the transition from Unit I to Unit II (230-130 cm), $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and Sr/Ca values increase and Mg-calcite precipitates. This data suggest evaporative concentration caused by elevated aridity. In Unit III (130-0 cm) the decreasing $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca values, increased organic and carbonate content are evidence for increased lake levels after the low stand of Unit II.

Integration of the results of studies of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and Sr/Ca ratio and changes in mineralogical composition provide a basis for interpreting the salinity, evaporation and chemical history of the Malye Chany Lake system better than if each of these techniques was applied in isolation.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПЫЛЕВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СНЕГОВОГО ПОКРОВА НА ТЕРРИТОРИИ ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЯ

Королева Г.П., Белозерова О.Ю., Холодова М.С.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, korol@igc.irk.ru

С ростом антропогенных выбросов в окружающую среду неуклонно возрастает влияние человеческой деятельности на круговорот химических веществ, на их природный баланс. В ряде случаев этот баланс уже нарушен, вследствие чего повышаются концентрации отдельных веществ в биосфере в глобальном масштабе. Первые исследования снегового покрова проводились в Институте с начала 80-х годов, с 1991 года – в рамках Программы геохимического мониторинга и картирования природных сред. Методы отбора проб, их обработки и анализа разрабатывались в Институте в течение десятилетий. [Ломоносов и др., 1993; Пампура и др., 1993; Королева и др., 1998].

Свойство снега накапливать в своей массе поступающее из атмосферы вещество используется при оценке его привноса с воздушными потоками в ландшафтную сферу и её техногенного загрязнения. Твердые примеси, осаждаясь на поверхность почв, способствуют накоплению в их биогенном слое многих элементов, особенно тяжелых металлов. Возможно возникновение биогеохимических проблем, для предупреждения которых важна не только служба мониторинга, но и детальное изучение взвешенного вещества, поступающего в почвы, в частности, формы нахождения химических элементов.

За прошедший период накоплен обширный аналитический материал по химическому составу водной и твердой фаз снега, изучены химические и минеральные формы нахождения элементов, соотношение природной и техногенной составляющих твердой фазы снегового покрова, построены модели переноса металлов на акваторию озера Байкал через атмосферный канал от промышленных центров Приангарья. [Belozerova, Koroleva, 2010; Королева и др., 2001; Koroleva et al., 2005]. Формы нахождения химических элементов в твердой фазе снега изучались в городах Приангарья и на фоновых станциях двумя методами: 1. Метод постадийных вытяжек с pH от 1.8 до 7.0 – метод последовательных экстракций из одной навески пылевой составляющей снега с определением в полученных растворах содержаний металлов методом атомной абсорбции (аналитики: А.Г. Арсентьева, О.А. Пройдакова); 2. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА).

На территории Южного Прибайкалья на поверхность почв поступает за зимний период на 1м² в городах – от 1, до 70 г пыли; в степных районах – от 0.3 до 1 г; в затаеженных районах и фоновых станциях – от 0.0n до 0.n г. Изучение форм нахождения металлов в твердой фазе снега в гг. Шелехов и Иркутск методом постадийных вытяжек показало, что от 25 до 60 % количества металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) связано с труднорастворимой частью, а значит наиболее устойчиво к разрушению после таяния снега. (Табл. 1). Следует отметить, что с легкоразрушаемыми силикатами также связано до 40% количества металлов. Во всех пробах отмечено наличие подвижной и легкообменной форм такого токсичного элемента, как кадмий (до 70 %), что делает его биодоступным для растений и способствует дальнейшей миграции. Таким образом, идет постепенное накопление твердого труднорастворимого вещества в верхнем почвенном горизонте. В период таяния снега pH снеговых вод от 4.5 до 6 (за пределами населенных пунктов) и от 6 до 10 (в городах) оказывает кратковременное воздействие на изученные формы нахождения металлов и практически не влияет на их растворение, поэтому опосредованное загрязнение почв является долговременным процессом. Это хорошо демонстрирует сравнение суммарных показателей загрязнения (Zс) и нагрузки (Zр) снегового покрова и почв в районе влияния Ирказа (Иркутский алюминиевый завод, г. Шелехов). Согласно исследованиям [Ревич и др., 1990] суммарные показатели загрязнения и нагрузки рассчитываются как суммы коэффициентов контрастности: $K_c = C/C_{\phi}$, $K_p = P/P_{\phi}$; $Z_c = \sum K_c - (n-1)$; $Z_p = \sum K_p - (n - 1)$, где С – содержание металла, С_φ –

фоновое содержание, Р – нагрузка металла за зимний период на единицу площади, Р_ф-
 фоновая нагрузка, n – число учитываемых аномальных элементов

Таблица 1.

Содержания металлов в вытяжках из твердой фазы снега

№ пробы, место отбора	Вид вытяжки, рН	Cd,%	Pb, %	Zn, %	Cu,%
С-10 (Шелехов)	Легкообменные ионы, рН 7	49.8	5.0	2.1	16.4
	Карбонаты, рН 3.5	24.1	9.5	15.4	11.8
	Органическое вещество, 30% H ₂ O ₂	3.2	0.86	0.87	23.2
	Легкоразрушаемые силикаты, рН <1.5	9.6	46.3	17.4	19.8
	Твердый остаток после вытяжек	27.3	30.3	24.1	25
С-11 (Шелехов)	Легкообменные ионы, рН 7	52	1.7	0.85	3.4
	Карбонаты, рН 3.5	12.7	13.3	11.7	10.7
	Органическое вещество, 30% H ₂ O ₂	10.5	1.8	0.92	8.3
	Легкоразрушаемые силикаты, рН <1.5	10	46.9	20.7	24.7
	Твердый остаток после вытяжек	24.6	31.8	45.6	48.4
С-536 (Ирказ)	Легкообменные ионы, рН 7	42.4	0	0.8	4.9
	Карбонаты, рН 3.5	17.9	15.2	12.0	11.1
	Органическое вещество, 30% H ₂ O ₂	10.6	0.82	0.73	6.3
	Легкоразрушаемые силикаты, рН <1.5	5.2	39.8	24.5	25.6
	Твердый остаток после вытяжек	38.2	38.1	43.8	44.4
С-20 (Иркутск)	Легкообменные ионы, рН 7	15.1	2.2	4	0.82
	Карбонаты, рН 3.5	26.4	10	21.1	12.5
	Органическое вещество, 30% H ₂ O ₂	3.4	0.65	3.8	11.1
	Легкоразрушаемые силикаты, рН <1.5	15.8	18.3	25.3	22.1
	Твердый остаток после вытяжек	35.4	61	43.8	54.2

Величины суммарных показателей, соответствующих разным уровням загрязнения
 снегового покрова и почв, приведены в Табл. 2 [Ревич и др., 1990].

Таблица 2.

Уровни загрязнения	Zc почв	Zc твердой фазы снега	Zp металлы в твердой фазе снега
низкий	8-16	32-64	1000
средний	16-32	64-128	1000-5000
высокий	32-128	128-256	5000-10000
очень высокий	128	256	10000

Для района влияния Ирказа суммарные показатели загрязнения (Zc) и нагрузки (Zp) в снеговом покрове и почвах рассчитывались по ряду аномальных элементов: Al, Be, Pb, Cu, Zn, Ag, Ni, Co, Cr, Mo, Cd (Табл. 3).

Таблица 3.

Станция наблюдений	Zc почв	Zc твердой фазы снега	Zp твердой фазы снега	Уровень загрязнения почв	Уровень загрязнения снега
Ирказ	11	117	1861	низкий	средний
Известковый завод	12	51	943	низкий	низкий, ближе к среднему
Ст. Олха (луг)	12	63	2130	низкий	средний

Из таблицы 3 видно, что вблизи Алюминиевого завода суммарные показатели загрязнения почв пока соответствуют градации «низкий», но приближаются к «среднему», а твердой фазы снега уже соответствуют градации «средний». Со временем при постоянном поступлении пылевых выпадений на подстилающие почвы металлы накапливаются в их толще и медленно удаляются. Так, согласно Кабата-Пендиас [1989], период полуудаления тяжелых металлов из почв составляет достаточно продолжительные периоды: для Zn – от 70 до 510 лет, для Cd – от 13 до 110 лет, для Cu – от 310 до 1500 лет, для Pb – 740 до 5900 лет.

Исследования методом РСМА позволили выделить антропогенную и техногенную компоненты в твердой фазе снега и установить их различное соотношение по районам с разной степенью техногенной нагрузки. На микроанализаторах Superprobe-733 и Superprobe JXA-8200 изучены фазовый и химический состав твердого осадка снега, размеры и формы фаз, однородность их распределения в фоновых районах и районах высокого антропогенного давления. Твердый осадок снега – смесь минеральных частиц хлопьевидной, сферической, округлой и правильной ограненной формы. Размеры выделяемых фаз изменяются от 1 до 300 микрон. Изменение фазового состава по городам и фоновым станциям с разной степенью антропогенной нагрузки отличается соотношением частиц природного и техногенного происхождения. Критерием для их разделения послужили разные формы выделения фаз и элементный состав. Природная компонента преимущественно состоит из частиц терригенного и биогенного происхождения, она хорошо выражена силикатной минеральной составляющей: полевыми шпатами, пироксенами, кварцем, алюмосиликатами, кальцитами, амфиболами, гранатами. Частицы сажи с соединениями углерода, карбонаты, карбиды и сульфиды металлов, обусловленные техногенными потоками, преобладают в районах высокого антропогенного давления. Соотношение природной и антропогенной компонент в твердом осадке снегового покрова разных территорий представлено на рисунке 1. В фоновых районах (Тибельти, Жемчуг, Б. Коты) природная компонента твердого осадка снега составляет 65-100 %, антропогенная – 30-35 %. В Иркутске и Саянске природная компонента составляет 60-62 %, в то время, как в городах с высоким антропогенным давлением (Шелехов, Ангарск, Усолье – Сибирское, Черемхово) она значительно меньше – 20-22 %, здесь преобладает антропогенная компонента – до 58-80 %. Таким образом, данные фазового и химического состава твердого осадка снегового покрова отражают минеральную

и геохимическую специфику действующих промышленных комплексов, что позволяет оценить уровень их техногенного воздействия.

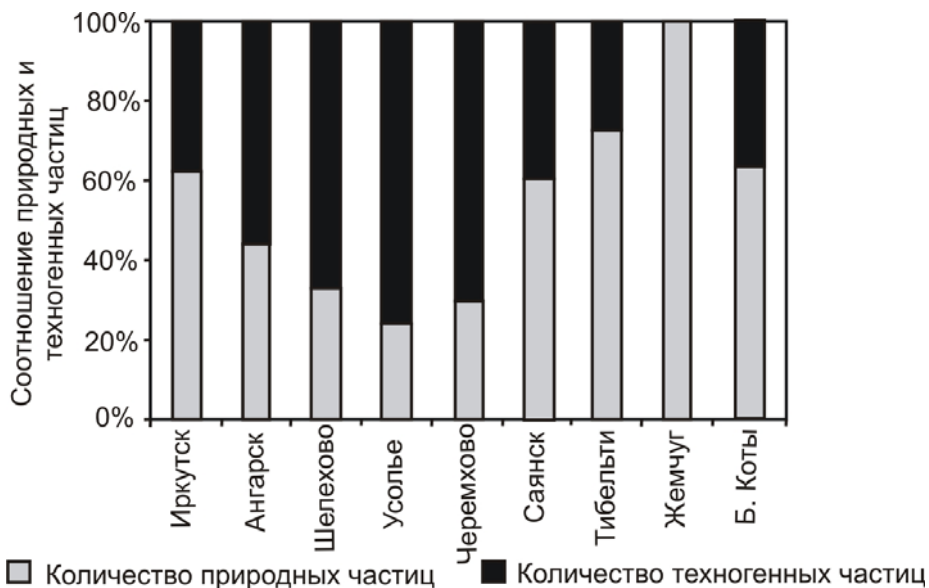


Рис. 1. Изменение фазового состава твердых осадков снегового покрова в районах с различной степенью техногенной нагрузки.

Комплексное исследование пылевой составляющей снегового покрова позволило оценить состав, поступление и накопление в подстилающих почвах твердого вещества (при тах пылевых нагрузках до 70 г/м^2), критические количества которого при изменении кислотности атмосферных осадков могут провоцировать обвальные процессы деградации экосистемы уже после прекращения промышленной деятельности.

Литература

- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М. Мир. 1989. 439 с.
- Королева Г.П., Верховина А.В., Гапон А.Е. Геохимический мониторинг загрязнения снегового покрова металлами – этоксикантами (Южное Прибайкалье) // Инженерная экология. 2005. № 3. С. 22-34.
- Королева Г.П., Горшков А.Г., Виноградова Т.П., Бутаков Е.В., Мариняте И.И., Ходжер Т.В. Исследование загрязнения снегового покрова для депонирующей среды (Южное Прибайкалье). // Химия в интересах устойчивого развития. – М: Из-во СО РАН, 1998. № 6. С. 327-337.
- Ломоносов И.С., Макаров В.Н., Хаустов А.П. и др. Экогеохимия городов Восточной Сибири. – Якутск: Ин-т мерзлотоведения СО РАН, 1993. – 108 с.
- Пампура В.Д., Ломоносов И.С., Гапон А.Е. и др. Геохимические исследования и картографирование снегового покрова Прибайкалья // Общая и региональная геология, геология морей и океанов, геологическое картирование. Обзорная информация, МГП, Геоинформмарк, Москва, вып. 7, 1993, 43с.
- Ревич Б.А., Сает Ю.Е., Смирнова Р.С. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. – М. 1990. – 67 с.
- Belozeroва O.Yu., Koroleva G.P. Application of X-ray electron probe microanalysis for snow cover geochemical monitoring in Lake Baikal Region // Proceeding National of the Academy of Sciences Bulgaria. Materials of 10-th International Multidisciplinary Scientific Ceo-conference. V. 2: Ecology and Environmental Protection. - Bulgaria, Albena: SGEM, 2010, P. 419-425.
- Koroleva G.P., Antipin V. S., Kosov A.A., Mitichkin M.A. Contribution of the eolian material in composition of the botton sediments at Academician ridge and Buguldeika saddle of the lake Baikal. International Workshop for the Baikal & Hovsgol Drilling Project in Ulaanbaatar, Mongolia, 2001, p.35.

ИЗОТОПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОЗЕРА КОТОКЕЛЬ

Кострова¹ С.С., Майер² Х., Чаплыгин² Б., Безрукова¹ Е.В.

¹ *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: kostrova@igc.irk.ru; bezrukova@igc.irk.ru*

² *Институт полярных и морских исследований Альфреда Вегенера, г. Потсдам, Германия,
e-mail: hanno.meyer@awi.de; bernhard.chapligin@awi.de*

Изотопные данные позволяют решить комплекс научных задач, таких, как получение информации о происхождении и условиях образования геологических объектов, возможность реконструкции физико-химических параметров геологических процессов, а также природной среды и климата на планете [Фор, 1989]. На данный момент с помощью изотопно-кислородного метода подробно изучены ледники Гренландии и Антарктиды [Котляков и др., 1991; Васильчук, Котляков, 2000], донные отложения морей, океанов [Имбри, 1988; Dawson et al., 1992], а также многих озер [Leng et al., 2004; 2006].

Изотопный состав кислорода исследован в створках диатомовых водорослей, выделенных из голоценового интервала 12-м керна донных отложений, отобранного в южной части озера Котокель (52°47' с.ш., 108°07' в.д., глубина воды ~ 3.5 м) в августе 2005 года с помощью керноотборника типа «Ливингстон» (Livingston-type piston corer). Литологическое описание свидетельствует, что верхние 506 см керна, отложенные в течение последних ~11650 лет, представлены мягкой коричневатой-черной гиттией. Возрастная модель, построенная для всего осадочного разреза и применяемая в настоящем исследовании, базируется на AMS радиоуглеродных датах. Начало голоцена подтверждается результатами пыльцевого и диатомового анализов [Bezrukova et al., 2010].

Извлечение створок диатомовых водорослей из донных отложений осуществлялось с помощью многостадийной методики, разработанной в ИГХ СО РАН [Калмычков и др., 2005]. Степень чистоты полученных препаратов оценена методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС). Анализ выполнен на сканирующем электронном микроскопе ZEISS ULTRA 55, снабженном энерго-дисперсионной системой и детектором Ultra Dry SDD, в Германском научно-исследовательском центре геонаук (GFZ), Потсдам. Полученные образцы не содержали видимые примеси терригенного материала. Результаты ЭДС-анализа показали, что содержание Al_2O_3 в препаратах не превышает 0.1-0,86%.

Разложение створок диатомовых водорослей для изотопного анализа проводилось с помощью лазера в атмосфере B_2F_6 после предварительной дегидратации образцов в потоке инертного газа (He) при температуре 1100°C [Chapligin et al., 2010]. Определение $\delta^{18}O$ осуществлялось на масс-спектрометре PDZ Europa 2020 (Изотопная лаборатория Института полярных и морских исследований Альфреда Вегенера, Потсдам, Германия). Ошибка определения $\delta^{18}O$ (1 σ) оценивается величиной $\pm 0.25\%$. Результаты измерений $\delta^{18}O$ даны в отношении к международному стандарту VSMOW. Правильность полученных значений $\delta^{18}O$ контролировалась регулярными измерениями рабочего стандарта BFC (диатомит из графства Шаста, Калифорния), $\delta^{18}O$ которого составляет $28.80 \pm 0.18\%$ (1 σ , n=24) [Chapligin et al., 2011].

Для оценки современных гидрологических условий и выявления факторов, определяющих величину изотопного сигнала в створках диатомовых водорослей озера Котокель, в июле 2011 г. отобраны образцы озерной воды в его южной части, в непосредственной близости от точки бурения керна, а также в северной оконечности, где осуществляется сток озерной воды через реку Исток. В это же время осуществлялся отбор воды рек, соединяющихся с озером. Анализ стабильных изотопов воды выполнен в изотопной лаборатории АВИ на масс-спектрометре Finnigan MAT Delta-S. Погрешность определения значений δD и $\delta^{18}O$ (1 σ) составила $\pm 0,8\%$ и $\pm 0,1\%$, соответственно [Meyer et al., 2000].

Значения $\delta^{18}\text{O}$ створок диатомовых водорослей голоценовых отложений озера Котокель изменяются от 23,7 до 30,3‰ (Рис.).



Рис. Изотопный состав кислорода створок диатомовых водорослей из голоценовых осадков озера Котокель.

Полученные величины $\delta^{18}\text{O}$ значительно отличаются от аналогичного параметра (40-44‰) для морских диатомей [Shemesh et al., 1992] и сопоставимы со значениями $\delta^{18}\text{O}$ озерных диатомовых (15-33‰) [Leng, Barker, 2006]. Монотонное уменьшение величин на 6,6‰ наблюдается снизу вверх по разрезу. Максимальные значения $\delta^{18}\text{O}$ створок (29,2-30,3‰) зарегистрированы в начале голоцена (~11,5-11,2 тыс. л.н.). Около 10,7 тыс. л.н. происходит резкое снижение величин $\delta^{18}\text{O}$ до 25,2‰, после чего наблюдается их стремительный рост до 30,1‰ ~10,3 тыс. лет назад. В интервале, соответствующем возрасту ~10,3-9,4 тыс. л.н., отмечается постепенное снижение значений $\delta^{18}\text{O}$ до 27,5‰. Временной период ~11,5-9,4 тыс. л.н., характеризующийся относительно высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ створок, на изотопной кривой обозначен как зона КТК 2-1 (Рис.).

Временной интервал ~9,4-2,7 тыс. л.н. (изотопная зона КТК 2-2) представляет собой область относительно стабильных от 27,5 до 29,9‰ значений $\delta^{18}\text{O}$ створок (Рис.). Однако на указанном отрезке зафиксированы резкие вариации величины $\delta^{18}\text{O}$ от 30-29‰ до 27-26‰. Незначительные максимумы наблюдаются ~8,7, ~8,2, ~6,7, ~5,8, ~4,9 и ~2,7 тыс. л.н., тогда, как незначительные минимумы зарегистрированы ~9,3, ~6,6 и ~5,1 тыс. л.н. Минимальное значение 20,4‰ установлено ~4,6 тыс. л.н. Из-за недостаточного количества материала образец проанализирован только один раз, поэтому недостоверное значение исключено из дальнейшей интерпретации.

Временной период ~2,7-0 тыс. л.н. (изотопная зона КТК 2-3) характеризуется величинами $\delta^{18}\text{O}$ створок, изменяющимися от 23,7 до 29,8‰ (Рис.). На участке, соответствующем возрасту ~2,7-2,1 тыс. л.н., происходит резкое снижение значений $\delta^{18}\text{O}$ створок от 29,8 до 24,5‰ с последующим ростом до 27,9‰ ~1,6 тыс. л.н. Резкое падение величин $\delta^{18}\text{O}$ с 27,8‰ до абсолютного минимума в изотопной записи 23,7‰ также зафиксировано в интервале ~1,5-1,2 тыс. л.н. В современных отложениях (после ~1,2 тыс. л.н.) наблюдается постепенный рост значений $\delta^{18}\text{O}$ створок диатомовых водорослей до 27,5‰.

Известно [Labeuŕie, 1974], что изотопный состав кислорода створок диатомовых водорослей контролируется двумя основными факторами: температурой и изотопным составом воды, в равновесии с которой они формируются.

Изотопный состав воды озера Котокель характеризуется средними значениями $\delta^{18}\text{O} =$

-12.0‰, $\delta D = -106.3\text{‰}$ и низким дейтериевым эксцессом $d = -10\text{‰}$. Полученные величины подчиняются линейной зависимости, описываемой уравнением $\delta D = 4.8 \cdot \delta^{18}O - 48$ при достоверности аппроксимации $R^2=0.96$. Угловым коэффициентом этой линии удовлетворительно соответствует угловому коэффициенту, равному 5, для теоретически полученной линии неравновесного испарения [Dansgaard, 1964]. Таким образом, с достаточной долей уверенности можно утверждать, что полученная линейная зависимость характеризует изотопное фракционирование, вызванное испарением.

Изотопный состав озерной воды значительно отличается от изотопного состава воды рек, соединяющихся с озером. Средние значения $\delta^{18}O$ и δD речной воды составляют -19.8‰ и -145.9‰, соответственно (средний $d = +12.8\text{‰}$). Абсолютные значения $\delta^{18}O$ и δD , характеризующие изотопный состав воды рек, предполагают наличие существенной (возможно подавляющей) доли воды, образованной в результате таяния сезонного льда и снега. В период опробования вода озера Котокель не являлась источником воды для р. Исток (средние значения $\delta^{18}O = -20.4\text{‰}$ и $\delta D = -151.0\text{‰}$), через которую, как считается, осуществляется сток озерной воды в озеро Байкал. Результаты изотопного анализа позволяют утверждать, что абсолютно все реки (по крайней мере, в июле 2011 г.) впадают в Котокель. Таким образом, в зависимости от условий стока, озеро с одной стороны можно охарактеризовать как мелководную проточную, с другой – как закрытую систему, питание которой осуществляется преимущественно тальми водами и атмосферными осадками. Существенное влияние на изотопный состав озерной воды оказывает испарение.

Мелководность озера способствует значительному прогреванию воды в летний период. Согласно нашим собственным наблюдениям и опубликованным данным, температура воды в озере может достигать 25-26°C. В связи с постоянным ветровым перемешиванием водных масс заметной разницы между поверхностной и придонной температурами нет [Кузьмич, 1988]. Поскольку озеро покрыто льдом с октября по май, цветение диатомовых происходит в короткий летний период, в условиях относительно высоких поверхностных температур воды и воздуха. Сравнение изотопного состава озерной воды ($\delta^{18}O$ изменяется в диапазоне от -10.8 до -13.6‰; среднее -12‰) с изотопным составом створок ($\delta^{18}O = 27.5\text{‰}$), извлеченных из верхнего горизонта осадка ($\Delta^{18}O_{SiO_2-H_2O} = \delta^{18}O_{SiO_2} - \delta^{18}O_{H_2O} \approx 10^3 \ln \alpha = 38.3 \div 41.1$; среднее: 39.5‰), позволило рассчитать коэффициент фракционирования α для системы «биогенный кремнезем-вода» от 1.0417 до 1.0387 (средний $\alpha = 1.0400$). Согласно уравнению изотопного фракционирования между биогенным кремнеземом створок и водой $10^3 \ln \alpha = 3.26 \cdot 10^6 / T^2 + 0.45$ [Juillet-Leclerc, Labeyrie, 1987], температура озерной воды ($T_{оз}$) в период цветения диатомовых составляет 11-22°C (среднее значение $T_{оз} = +16^\circ\text{C}$). Рассчитанные значения оказались несколько ниже реально зафиксированных.

Проведенные исследования показали, что изменение величины сигнала $\delta^{18}O$ створок озера Котокель в период голоцена главным образом определяется изменением $\delta^{18}O$ воды озера, а не температурой. Испарение является основным фактором, влияющими на величину $\delta^{18}O$ озерной воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 12-05-00476) и Германского научного фонда (DFG) (Проект Me-3266-3-1).

Литература

Васильчук Ю.К., Котляков В.М. Основы изотопной геоэкологии и гляциологии: Учебник. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000. – 616 с.

Имбри Дж., Имбри К.П. Тайны ледниковых эпох / Пер. с англ. – М.: Прогресс, 1988. – 264 с.

Калмычков Г.В., Кострова С.С., Гелетий В.Ф., Ткаченко Л.Л., Рахлин В.И. Способ выделения створок диатомовых водорослей из донных осадков для определения их кислородного изотопного состава и реконструкции палеоклимата // Геохимия. 2005. №12. С. 1358-1360.

Котляков В.М., Гросвальд М.Г., Лориус К. Климаты прошлого из глубины ледниковых щитов. – М.: Знание, 1991. – 48 с.

Кузьмич В.Н. Эколого-продукционная характеристика озер Иркана и Котокель // Сборник научных трудов ГосНИОРХ. 1988. Вып. 279. С. 131–146.

Фор Г. Основы изотопной геологии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 590 с.

Bezrukova E.V., Tarasov P.E., Solovieva N., Krivonogov S.K., Riedel F. Last glacial–interglacial vegetation and environmental dynamics in southern Siberia: Chronology, forcing and feedbacks // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2010. V. 296. P. 185-198.

Chapligin B., Leng M.J., Webb E., Alexandre A., Dodd J.P., Ijiri A., Lücke A., Shemesh A., Abelman A., Herzschuh H., Longstaffe F.J., Meyer H., Moschen R., Okazaki Y., Rees N.H., Sharp Z.D., Sloane H.J., Sonzogni C., Swann J.E.A., Sylvestre F., Tyler J.J., Yam R. Inter-laboratory comparison of oxygen isotope compositions from biogenic silica // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. V. 75. P. 7242-7256.

Chapligin B., Meyer H., Friedrichsen H., Marent A., Sohns E., Hubberten H.-W. A high performance, safer and semi-automated approach for the $\delta^{18}\text{O}$ analysis of diatom silica and new methods for removing exchangeable oxygen // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2010. V. 24. P. 2655-2664.

Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation // *Tellus*. 1964. V. 16. P. 436-468.

Dawson A.G. Ice Age Earth: Late Quaternary geology and climate. –London and New York: Routledge, 1992. – 293 p.

Juillet-Leclerc A., Labeyrie L. Temperature dependence of the oxygen isotopic fractionation between diatom silica and water // *Earth and Planetary Science Letters*. 1987. V. 84. P. 69-74.

Labeyrie L. New approach to surface seawater paleotemperatures using $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in silica of diatom frustules // *Nature*. 1974. V. 248. N 5. P. 40-42.

Leng M.J., Marshall J.D. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives // *Quaternary Science Reviews*. 2004. V. 23. P. 811-831.

Leng M.J., Barker P.A. A review of the oxygen isotope composition of lacustrine diatom silica for palaeoclimate reconstruction // *Earth-Science Reviews*. 2006. V. 75. P. 5-27.

Meyer H., Schönicke L., Wand U., Hubberten H.-W., Friedrichsen H. Isotope studies of hydrogen and oxygen in ground ice – experiences with the equilibration technique // *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 2000. V. 36. P. 133-149.

Shemesh A., Charles C.D., Fairbanks R.G. Oxygen isotopes in biogenic silica: global changes in ocean temperature and isotopic composition // *Science*. 1992. V. 256. P. 1434-1436.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕННОМ ПОКРОВЕ Г. АНГАРСКА

Кузнецов¹ П.В., Гребенщикова² В.И.

¹*Центр по проблемам продуктивности и экологии лесов РАН, г. Москва,
e-mail: petr-kr@mail.ru;*

²*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: vgreb@igc.irk.ru*

Среди загрязняющих веществ по масштабам загрязнения и воздействию на биологические объекты особое место занимают тяжелые металлы (ТМ) [Агроэкология, 2000]. Особенно это становится актуальным в местах проживания населения – городах и поселках, так как тяжелые металлы могут являться причиной различных заболеваний.

Одной из экологических характеристик территории города является химическое состояние почв. Содержание ТМ в почвах с одной стороны отражает естественное (фоновое) их содержание, а с другой – степень антропогенного влияния. Почва является депонирующей средой, способной накапливать значительные количества металлов, которые могут вовлекаться в биологический круговорот. Изучение химического состава почв также является основой для последующего их мониторинга.

Целью настоящей работы было изучение загрязнения почв территории города Ангарска и его окрестностей ТМ, выявление наиболее загрязненных участков и закономерностей их пространственного распределения на территории города и его окружения.

Город Ангарск расположен на юге Восточной Сибири в междуречье Китою и Ангары. С востока от города вдоль р. Ангары расположена промышленная зона, являющаяся, наряду с автотранспортом, основным источником загрязняющих веществ. Из литературных данных следует, что Ангарск характеризуется очень высоким показателем загрязнения атмосферы; почвы загрязнены в основном цинком, свинцом, марганцем, ванадием, хромом и никелем, а наибольшее загрязнение суммарными выпадениями металлов отмечалось в зоне 1.1-5 км от границы города [Мусихина, 2009].

Почвенно-геохимическая съемка проводилась нами в 2011 году в масштабе 1:100 000 и включала в себя 75 пунктов опробования. Были отобраны образцы аккумулятивных горизонтов почв. В зеленых зонах города также отбирались образцы лесных подстилок и растений (травостоя). Образцы анализировались в Аккредитованном аналитическом центре ИГХ СО РАН на содержание тяжелых металлов: в почвах – методом атомно-эмиссионного анализа (кроме ртути), в лесных подстилках и растениях, а также ртуть в почвах – методом атомной абсорбции.

Большая часть почв на изучаемой территории в той или иной степени нарушена хозяйственной деятельностью человека. Исходными почвами являлись дерновые таежные и серые лесные. В местах повышенного увлажнения распространены лугово-болотные почвы, а в поймах рек – аллювиально-луговые.

Результаты изучения показывают, что содержания тяжелых металлов в аккумулятивных горизонтах почв, лесных подстилках и травостое варьируют в широком интервале значений (табл. 1-3).

Никель. Почвы города Ангарска в основном характеризуются содержаниями данного элемента близкими к региональному фону, составляющему 43-44 мг/кг [Гребенщикова и др., 2008]. На распределение никеля в почвах в пространственном отношении, кроме загрязнения, вероятно, оказывает влияние характер изменения состава почвообразующих пород и степень нарушенности почвенного покрова. Наименьшие содержания никеля (менее 50 мг/кг) отмечаются преимущественно в аккумулятивных горизонтах почв защитных лесополос и почвах поймы р. Ангары. Более высокие содержания (50-100 мг/кг) характерны для почв в центральной части города. Наивысшие концентрации приурочены к аллювиальным почвам поймы р. Китою. Заметные различия в содержаниях никеля в поймах

рек Китою и Ангары могут быть связаны с различием в составе аллювиальных отложений. Однако данный вопрос еще требует изучения. Подобная ситуация авторами была отмечена в г. Черемхово, где наибольшие содержания никеля в почвах отмечались в нарушенных и рекультивированных почвах с выходами на поверхность почвообразующих пород [Кузнецов, Гребенщикова, 2011]. В отличие от других рассматриваемых элементов, никель не накапливается в лесной подстилке (табл. 2), но в повышенных концентрациях присутствует в травостое в сравнении со среднемировыми данными (табл. 3). Это может свидетельствовать о его накоплении травянистыми растениями.

Таблица 1

Содержание тяжелых металлов в аккумулятивных горизонтах почв г. Ангарска и его окружения, мг/кг

Химический элемент	Минимум	Максимум	Среднее	Медиана	Стандартная ошибка
Никель	20	120	53	48	2.3
Медь	< 5	58	23	22	1.1
Цинк	5.7	1100	117	70	20
Свинец	12	130	27	20	2.5
Ртуть	< 0.002	0.439	0.056	0.04	0.007

Медь. В целом содержания меди в аккумулятивных горизонтах почв и травостое характеризуются фоновыми значениями. Существующие аномалии в почвах (> 40 мг/кг) не имеют определенной закономерности распределения в пространстве города и, как правило, приурочены к участкам хозяйственной деятельности и могут быть вызваны различными причинами: использованием фунгицидов (медный купорос) и микроудобрений в частном секторе, а также связаны с различными медь-содержащими отходами (электропровода). Повышенные содержания меди (25-40 мг/кг) приурочены преимущественно к частному сектору (пос. Китой) и примыкающей промышленной зоне, что также может характеризовать совместное влияние сельскохозяйственной деятельности и промышленности. Медь заметно аккумулируется (в том числе биогенным путем) в лесных подстилках почв, где среднее ее содержание составляет 37 мг/кг.

Цинк. По содержаниям цинка в аккумулятивных горизонтах почв, а также в травостое заметного превышения фоновых значений в целом не наблюдается. Повышенные содержания цинка более характерны для территории, примыкающей к железной дороге, и в районе старого московского тракта, что свидетельствует об интенсивном воздействии автотранспорта. Так же, как и медь, цинк активно аккумулируется в лесных подстилках почв (в среднем 206 мг/кг), что указывает не только на биогенное накопление, но и на активное поступление из атмосферы. Наибольшие аномалии связаны с иными источниками, например, с цинк-содержащими отходами – отработанными батарейками, аккумуляторами, лампами накаливания.

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в лесных подстилках почв зеленых зон г. Ангарска, мг/кг

Химический элемент	Минимум	Максимум	Среднее	Медиана	Стандартная ошибка
Никель	40	62	47	46	1.7
Медь	20	74	37	32	4.8
Цинк	86	1075	206	123	73
Свинец	26	415	77	44	29
Ртуть	0.033	0.122	0.075	0.076	0.008

Свинец. Содержания свинца в аккумулятивных горизонтах почв города Ангарска и его окрестностей повышено (фон составляет 10 мг/кг) [Гребенщикова и др., 2008]) и варьирует от 15 до 30 мг/кг, это обусловлено, прежде всего, влиянием автотранспорта. В связи с этим закономерным является повышение его содержаний на участках вблизи старого московского тракта. Максимальные содержания свинца (более 100 мг/кг) отмечены вблизи гаражного кооператива. Также высокие содержания свинца отмечены на оработанном полигоне твердых бытовых отходов и в частном секторе в зоне рекреации пос. Майск. Наименьшие содержания свинца, как правило, приурочены к почвам поймы р. Китой.

Свинец не является жизненно необходимым элементом питания растений, и еще более высокие его содержания в лесных подстилках почв (в среднем 77 мг/кг, табл. 2) подтверждают его поступление из атмосферы, однако при этом он не поглощается травостоем (табл. 3).

Ртуть. Общим повышенным фоном ртути в почвах (0.04 мг/кг) по сравнению с фоном (0.02 мг/кг) [Гребенщикова и др., 2008] и в лесных подстилках (0.076 мг/кг) характеризуется большая часть изучаемой территории и отражает ее поступление из атмосферы. Ртуть является атмосферным мигрантом. Ее поступление, по всей видимости, связано со сжиганием угля [Юдович, Кетрис, 2010]. Вторым возможным источником может служить атмосферный перенос с Усольского химического комбината, использовавшего ранее ртутный электролиз. Наиболее высокая аномалия ртути (0.439 мг/кг), вероятно, связана с хозяйственными отходами (например, лампы дневного света или ртутные термометры). Несмотря на поступление ртути в почвы из атмосферы, накопление ее травянистыми растениями не наблюдается.

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов в травостое зеленых зон г. Ангарска, мг/кг сухой массы

Химический элемент	Минимум	Максимум	Среднее	Медиана	Стандартная ошибка	Фон [Кабата-Пендиас, 1989]
Никель	1.8	10	4.7	4.4	0.7	0.1-1.7
Медь	4.5	11	7.5	7.2	0.5	1.1-15
Цинк	15	80	38	31	5.6	12-47
Свинец	0.2	1.9	0.5	0.4	0.1	0.1-10
Ртуть	0.009	0.036	0.019	0.021	0.002	< 0.1

Исходя из проведенных исследований, несмотря на общий повышенный фон ряда ТМ, почвы города Ангарска характеризуются допустимым уровнем загрязнения. Индекс суммарного загрязнения составляет менее 16. Наиболее приоритетные загрязнители – свинец, ртуть и цинк поступают преимущественно из атмосферы, что подтверждает мнение других исследователей [Экогеохимия..., 1993; Мусихина, 2009]. Отдельные аномалии, где уровень загрязнения почв повышен (индекс суммарного загрязнения составляет более 16, но менее 32), по всей видимости, связаны непосредственно с использованием и утилизацией различных изделий, содержащих эти металлы. Повышенные содержания никеля, скорее всего, в большей степени обусловлены составом почвообразующих пород. Однако это утверждение нуждается в подтверждении.

Таким образом, установлено, что закономерным является повышение содержаний цинка и свинца вблизи крупных автомобильных и железнодорожных магистралей, что соответствует общепринятым представлениям. Повышенные содержания меди более характерны для северной части территории города (пос. Китой), что связано, вероятно, с использованием в хозяйственной деятельности людей медьсодержащих препаратов (микроудобрений и фунгицидов), а также влиянием промышленности. Более интересно распределение никеля в почвах по площади города, отражающее антропогенное воздействие

и, возможно, изменение химического состава почвообразующих пород. Наиболее характерным и специфичным для почв территорий Иркутско-Черемховской равнины, является относительно повышенный уровень ртути, занимающий большие площади, что отмечается и в других исследованиях [Экогеохимия..., 1993; Бутаков и др., 2007; Кузнецов, Гребенщикова, 2011; Халбаев, Гребенщикова, 2011].

В целом следует отметить, что почвы города Ангарска, несмотря на современный техногенный пресс, почти сохранили свое природное химическое состояние и относятся к категории «допустимого» по уровню загрязнения тяжелыми металлами. Причины относительно благополучного состояния почв города и его окружения по содержаниям в них тяжелых металлов, скорее всего, связаны со следующими факторами: наличием большого количества на территории города зеленых насаждений, являющихся естественными фильтрами, способствующими оседанию пыли; наличие вдоль территории города широких лесозащитных полос, отделяющих его от промышленной зоны; особенности ветрового режима рассматриваемой территории.

Литература

Агроэкология / В.А. Черников, Р.М. Алексахин, А.В. Голубев и др.; под. ред. В.А. Черникова, А.И. Чекереса. – М.: Колос, 2000. – 536 с.

Бутаков Е.В., Зарипов Р.Х., Корбатова Л.С. Ртуть в почвах приустьевых участков Ангаро-Бельского междуречья // Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды: Материалы Всероссийской научной конференции (с участием иностранных ученых). – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2007. Т.1. с.136-139.

Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон). – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. – 234 с.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 440 с.

Кузнецов П.В., Гребенщикова В.И. Картирование химического загрязнения почв г. Черемхово и его окрестностей / Матер. конфер. «Природа и общество: взгляд из прошлого в будущее». – Иркутск: ИГ СО РАН, 2011, с.143-145.

Мусихина Е.А. Методологический аспект технологии комплексной оценки экологической емкости территорий. – М.: Изд-во «Академия естествознания», 2009. – 137 с.

Халбаев В.Л., Гребенщикова В.И. Распределение ртути в почвах и почвогрунтах г. Иркутска и его окружения / Матер.конфер. «Геология Западного Забайкалья». – Улан-Удэ: БГУ, 2011, с.115-117.

Экогеохимия городов Восточной Сибири / И.С. Ломоносов, В.Н. Макаров, А.П. Хаустов и др. – Якутск: Ин-т мерзлотоведения СО РАН, 1993. – 108 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема // Биосфера. 2010. Т. 1. № 2. С. 237-247.

**НАКОПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЛОФИЛЬНЫМИ И ТЕРМОФИЛЬНЫМИ
ЦИАНО-БАКТЕРИАЛЬНЫМИ СООБЩЕСТВАМИ
(СОЛЁНЫЕ ОЗЁРА ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ, ТЕРМАЛЬНЫЕ ИСТОНИКИ
БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ЗОНЫ И УЗОН-ГЕЙЗЕРНОЙ ДЕПРЕССИИ)**

Лазарева¹ Е.В., Брянская² А.В., Таран³ О.П., Тикунова⁴ Н.В., Жмодик¹ С.М.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: lazareva@uiggm.nsc.ru*

²*Институт цитологии и генетики СО РАН, г. Новосибирск*

³*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

⁴*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, г. Новосибирск*

Микробные сообщества экстремальных экосистем интересны не только как модель прокариотных сообществ, существовавших на ранних этапах развития Земли [Заварзин, 1993, 2001; Добрецов, 2005], но и являются местами сосредоточения микроорганизмов со свойствами перспективными для биотехнологических разработок. Свидетельства жизнедеятельности микробных сообществ зафиксированы в горных породах в виде строматолитов, органогенных донных осадков, чёрных сланцев, битуминозных отложений и т.д., которые активно исследуются. Однако собственно цианобактериальные сообщества с геохимической точки зрения изучены недостаточно. Реконструкция минералогическо-геохимических и физико-химических условий, в которых развивались древние сообщества, возможна только при детальном изучении геохимии современных систем с бактериальными ассоциациями.

Микроорганизмы играют важную роль в геохимическом круговороте вещества, используя широкий спектр элементов в процессе жизнедеятельности, они приводят в движение биогеохимические циклы, которые намного превосходят по скорости неорганические реакции. Помимо основных элементов (H, C, N, O, P, S) фактически все организмы используют щелочные и щёлочноземельные металлы (Na, K, Mg, Ca), элементы с переменной валентностью, получая энергию в процессе окисления/восстановления (например, As(III/V), Fe(II/III), Mn(II/IV), V(IV/V), Se(IV/VI), U(IV/VI)) [Tebo, Obratsova, 1998; Stolz, Oremland, 1999; Ehrlich, 2002; Lloyd et al., 2003; Tebo et al., 2005; Madigan, Martinko, 2006 и т.д.]. Известно селективное использование некоторыми организмами В, F, Si, Cd, Sr, Ba [Chen et al, 2002 и др.]. Для большинства микроэлементов известны случаи осаждения, мобилизации, восстановления или метилирования микроорганизмами. Наиболее интересны с биотехнологических точек зрения являются случаи аккумуляции или даже гипераккумуляции микроорганизмами отдельных элементов. Широко известны примеры накопления микроорганизмами золота [Reith et al., 2007]. Способность микроорганизмов, и в частности прокариот, накапливать радионуклиды даже предлагается использовать для иммобилизации последних из окружающей среды [Satvatmanesh et al., 2003; Simonoff et al., 2007].

Авторами получен материал по распределению большого спектра элементов в цианобактериальных сообществах гидротермальных источников континентальной и островодужной обстановок: источники Байкальской рифтовой зоны (БРЗ), Курило-Камчатского вулканического пояса, а также солёных озёр Западной Сибири (табл. 1). В процессе исследований в первую очередь определялись рН раствора, содержание сульфид-иона, которое напрямую связано с окислительно-восстановительным потенциалом, содержание радионуклидов и минерализация. Как видно из табл. 1, для всех исследованных сообществ характерны щелочные условия обитания. Термофильные цианобактериальные сообщества развиваются на выходе источников, минерализация которых достаточно низка (<1.5 г/л), за исключением источников Восточного Саяна. Значительные различия наблюдаются в содержании сульфид-иона и радионуклидов.

Циано-бактериальные сообщества исследованных солёных озёр юга Западной Сибири имеют сходный облик и сходный состав доминантов. Основу составляет колониальная цианобактерия *Microcystis sp.* и диатомовые водоросли. В результате проведенного пилотного клонирования выявлены и идентифицированы также цианобактерии, принадлежащие к родам *Synechococcus* и *Cyanothece*; представители *Deltaproteobacteria* (*Desulfatibacillum sp.*, *Pelobacter sp.*, *Desulfotalea sp.*), *Alphaproteobacteria* (*Erythrobacter sp.*), *Bacteroidetes* (*Gramella sp.*), *Firmicutes* (*Bacillus sp.*).

Таблица 1

Характеристика объектов исследования

Тип сообществ	Объект, расположение		Состав раствора	pH	HS ⁻ , мг/л	РН	М, г/л	
Галофильные	Солёные озёра	Кулундинская степь	Na(Mg)-Cl, Na(Mg)-Cl-SO ₄	7-9	0.2	н. д.	50-300	
Термофильные	Гидротермальные источники	Континентальные	Баргузинская долина, БРЗ	Na-HCO ₃ -SO ₄	8-10	2.5-18	фон	0.3-0.4
				Na-HCO ₃ -SO ₄ Na-HCO ₃ -SO ₄	8-10	<0.02	²²² Rn, ²¹⁰ Pb, ²²⁶ Ra, ²²⁸ Ra	0.3-1.0
				Na-HCO ₃ -SO ₄	8-10	<0.02	фон	0.7
		В. Саян, БРЗ	Na-HCO ₃ Na-Ca-Mg-HCO ₃ Ca-Mg-HCO ₃	7-8.5	4	²²² Rn, ²¹⁰ Pb, ²²⁶ Ra, ²²⁸ Ra	4-8	
		Острово-дужные	Долина Гейзеров	Na-Cl	8-9	<0.02	фон	1.2-1.4
	Кальдера Узон	Na-Ca-Cl-SO ₄ -HCO ₃	8-8.5	20	фон	0.3-0.7		

Примечание: РН – радионуклиды, М – минерализация, н.д. – нет данных, фон – фоновые содержания, жирным шрифтом выделены районы четвертичного (Восточный Саян) и действующего (Долина Гейзеров и кальдера Узон) вулканизма.

В родовом спектре цианобактерий термофильных источников БРЗ (Баргузинская долина и Восточный Саян) повсеместно встречаются *Synechococcus*, *Phormidium* и *Leptolyngbya*. Часто – *Gloeocapsa*, *Calothrix* и *Oscillatoria*, иногда *Lyngbya*. По количеству обнаруживаемых видов и родов гидротермы отличаются не значительно. Чаще всего в исследованных источниках доминантами из цианобактерий являются виды рода *Phormidium* или *Mastigocladus*, из бактерий – *Chloroflexus* и в сульфид-содержащих источниках – *Thiothrix*. Доминантами исследованных цианобактериальных сообществ Долины Гейзеров и кальдеры Узон являются также микрорганизмы родов *Chloroflexus*, *Phormidium*, *Synechococcus* *Mastigocladus*, а также *Rhodopseudomonas*, *Chromactum vinosum*. Таким образом, основную биологическую массу в термофильных сообществах составляют организмы одних и тех же родов, что позволяет корректно проводить сравнение способности накапливать элементы в зависимости от различных условий.

Средние содержания большинства элементов в изученных цианобактериальных матах близки между собой, но выявлены очевидные различия в содержаниях Br, Ia, Cs, As и Ge. Установлено существенное накопление Br микробными сообществами солёных озёр (рис. 1). В палеоклиматических построениях используют прямые корреляционные отношения между содержанием Br и биогенного кремнезёма в осадках [Phedorin et al., 2000 и др.], что связывается с поглощением элемента диатомовыми водорослями. Цианобактериальные сообщества солёных озёр состоят на 1/5-1/4 часть из диатомовых водорослей и также аккумулируют Br в значительных количествах. Существенное повышение концентрации

брома наблюдается и в донных отложениях солёных озёр. Микробные сообщества в гидротермальных системах бром не накапливают.

Установлено накопление микробными сообществами: йода в термальных источниках Долины Гейзеров и источника Жойгон; мышьяка в гидротермах Долины Гейзеров, кальдеры Узон и в источниках Восточного Саяна (Хойто-Гол и Жойгон). Обе группы источников относятся к районам четвертичной или современной вулканической деятельности, хотя основной ионный состав растворов значительно различается (табл. 1). Недавно было обнаружено, что микроорганизмы озера Моно Лэйк (содержащего высокие концентрации As) могут существовать при отсутствии фосфора, замещая его мышьяком в биомолекулах, включая ДНК [Wolfe-Simon et al., 2010].

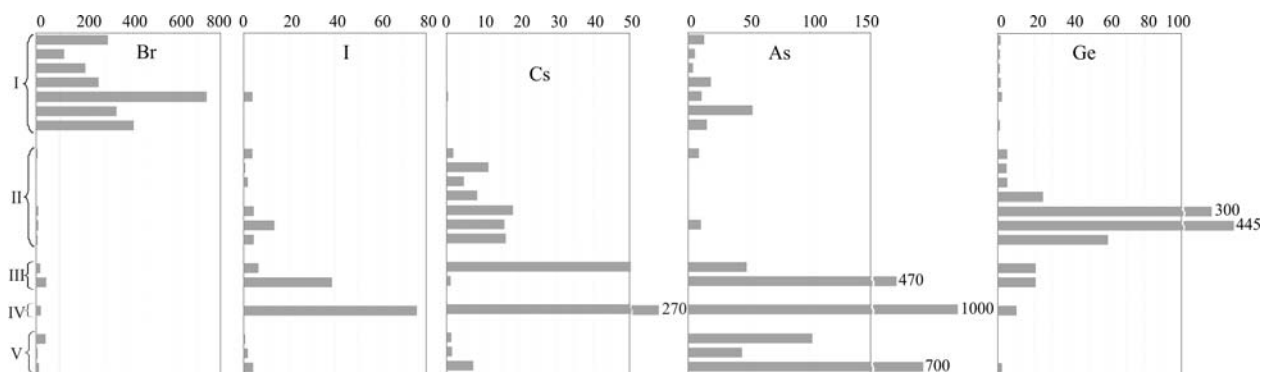


Рис. 1. Содержание брома, йода, цезия, мышьяка и германия (г/т) в: (I) галофильных микробных сообществах солёных озёр Юга Западной Сибири; (II) цианобактериальных матах термальных источников Баргузинской долины и (III) Восточного Саяна; (IV) биоминеральных агрегатах, формирующихся на выходе термальных источников Долины Гейзеров и (V) кальдеры Узон (Камчатка).

Заметные содержания Cs наблюдаются в бессульфидных источниках Баргузинской долины (> 15 г/т). Значительные вариации концентраций Cs, достигающие 200 г/т ($x_{\text{среднее}} = 50$ г/т), установлены в микробных сообществах сульфидсодержащего источника Хойто-Гол в Восточном Саяне, а также от 180 до 330 г/т Cs ($x_{\text{среднее}} = 300$ г/т Cs на сухое вещество) в биоминеральных агрегатах Долины гейзеров (рис. 1).

Биологическая роль Ge не изучена. Большой интерес к Ge возник в результате работ японских исследователей [Mochizuki, Kada, 1982], установивших, что его органические соединения оказывают антимутогенный эффект на *Escherichia coli* при воздействии γ -излучения. В последнее время всё более рассматривается возможность биотехнологического получения композитных оксидов кремния и германия с помощью диатомовых водорослей [Jeffryes et al., 2008], но элемент токсичен для организмов, и на данный момент опыты по культивированию диатомовых водорослей в присутствии Ge не увенчались успехом.

Авторами установлено избирательное накопление Ge циано-бактериальными сообществами бессульфидных источников с повышенным содержанием Rn, ^{226}Ra и ^{228}Ra , ^{210}Pb (Гаргинский и Уринский источники БРЗ) в количествах от 160 до 1000 г/т на в сухое вещество [Lazareva et al., 2009] (рис. 1). Повышенные содержания германия наблюдаются так же в микробных сообществах других источников БРЗ: Гусихинского ($x_{\text{среднее}} = 60$ г/т), Сеюйского ($x_{\text{среднее}} = 25$ г/т). Средние содержания Ge в сообществах сульфидсодержащих источников Баргузинской долины, в целом, несколько повышены (4 г/т). Микробные сообщества Восточного Саяна развиваются в сульфидсодержащей среде с повышенным содержанием радионуклидов (как и на Гаргинском источнике здесь наблюдаются более высокие удельные активности изотопов радия), содержат в среднем 20 г/т Ge, что может свидетельствовать о влиянии различных форм нахождения Ge на уровень его накопления бактериальными сообществами.

В результате проведенного молекулярно-генетического анализа можно сделать заключение о существенном сходстве микробных сообществ, выявленных в биоматах из Уринского и Гаргинского термальных источников БРЗ. Учитывая высокое содержание

германия в органической фракции микробных сообществ из этих источников, можно предположить наличие родственных микроорганизмов, которые обладают сходными биохимическими путями, участвующими в процессах аккумуляции Ge.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-00717; Интеграционного проекта СО РАН № 94.

Литература

Добрецов Н.Л. О ранних стадиях зарождения и эволюции жизни // Вестник ВОГиС. 2005. Т. 9. №1. С. 43-54.

Заварзин Г.А. Становление биосферы // Вестник РАН. 2001. Т. 71. № 11. С. 988-1001.

Заварзин Г.А. Эпиконтинентальные содовые водоемы как предполагаемые реликтовые биотопы формирования наземной биоты // Микробиология. 1993. Т. 62. 5. С. 789-800.

Chen X, Schauder S, Potier N, Van Dorsselaer A, Pelczer I, Bassler BL, Hughson FM. Structural identification of a bacterial quorum-sensing signal containing boron // Nature. 2002 Jan 31. N415(6871). P. 545-9.

Ehrlich H.L. Geomicrobiology. Marcel Dekker, New York, 2002.

Jeffryes C., Gutu T., Jiao J., Rorrer G.L. Two-stage photobioreactor process for the metabolic insertion of nanostructured germanium into the silica microstructure of the diatom *Pinnularia* sp. // Materials Science and Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems. 2008. V. 28(1). P. 107-118.

Lazareva E.V., Bryanskaya A.V., Zhmodik S.M., et al. Elements redistribution between organic and mineral parts of microbial mats: SRXFA research (Baikal Rift Zone) // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. A. 2009. N603. P.137-140.

Lloyd J.R., Leang C., Hodges Myerson A.L., et al. Biochemical and genetic characterization of PpcA, a periplasmic c-type cytochrome in *Geobacter sulfurreducens* // Biochem. J., 2003. N369. P. 153-161.

Madigan M.T. and Martinko J.M.. Brock Biology of Microorganisms, 11th edition. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ., 2006, ISBN 0-13-144329-1.

Mochizuki H. and Kada T. Antimutagenic action of mammalian placental extracts on mutation induced in *Escherichia coli* by UV radiation, γ -rays and *N*-methyl-*N'*-nitro-*N*-nitrosoguanidine // Mutation Research. 1982. N 95. P. 457-474.

Phedorin M.A., Goldberg E.L., Grachev M.A., et al. The Comparison of Biogenic Silica, Br and Nd Distributions in the Sediments of Lake Baikal as Proxies of Changing Paleoclimates of the Last 480 ky // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2000. V. A448. N 1-2. P. 400-406.

Reith F., Lengke M. F., Falconer D., Craw D. and Southam G. The geomicrobiology of gold // The ISME Journal. 2007. N 1. P.567-584.

Satvatmanesh D., Siavoshi F., Beitollahi M. M., Amidi J., Fallahian N. Biosorption of ^{226}Ra in high level natural radiation areas of Ramsar, Iran // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2003. V. 258, N 3. P. 483-486.

Simonoff M., Sergeant C., Poulain S., Pravikoff M.S. Microorganisms and migration of radionuclides in environment // C. R. Chimie. 2007. N.10. P. 1092-1107.

Stolz J.F. and Oremland R.S. Bacterial arsenate and selenate reduction // FEMS Microbial Revs 1999. N.23. P. 615-627.

Tebo B.M., and Obraztsova, A.Ya.. Novel Sulfate-Reducing Bacterium Grows with Cr(VI), U(VI), Mn(IV), and Fe(III) as Electron Acceptors // FEMS Microbiol. Lett. 1998. N.162. P. 193-198.

Tebo B.M., H.A. Johnson, J.K. McCarthy and A.S. Templeton. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation // Trends in Microbiology. 2005. N 13. P. 421-428.

Wolfe-Simon F., Blum J. S., Kulp T. R., et al. A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus // Science. 2010, 2 December.

БИОГЕОХИМИЯ РАННЕГО ДИАГЕНЕЗА ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗ. ДУХОВОЕ (ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Леонова¹ Г.А., Кондратьева² Л.М., Богуш¹ А.А., Кривоногов¹ С.К., Мальцев¹ А.Е.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: leonova@igm.nsc.ru

²Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск,
e-mail: kondrm@rambler.ru

Постседиментационные (диагенетические) преобразования донных осадков континентальных озер Сибири практически не изучены. Исключение составляет оз. Байкал, в котором детально исследованы закономерности пресноводного диагенеза донных осадков [Выхристюк, 1980; Гранина, 1986, 2008; Мизандронцев, 1990; Погодаева и др., 2007], в том числе и микробиологические процессы круговорота углерода [Намсараев, Земская, 2000]. Особенностью этого глубоководного озера является развитая стадия окислительного диагенеза, сходная с таковой в океанах [Гранина, 2008]. Существующий пробел знаний по биогеохимии диагенеза донных осадков малых озер Сибирского региона послужил поводом начать подобные исследования в рамках проектов РФФИ (№№ 11-05-00655 и 11-05-12038-офи-м-2011).

Объектом исследования стал ненарушенный 7-метровый керн органогенных донных осадков, поднятый методом ударного бурения в июле 2008 г. в оз. Духовое, расположенном на восточном побережье Байкальской впадины (координаты: 53° 18' с.ш., 108° 53' в.д.). Основная масса органического вещества, поступающего в донные осадки, по нашему мнению [Леонова и др., 2011] имеет автохтонное планктоногенное происхождение. Экологические условия (мелководность, отсутствие стратификации воды по кислороду и температуре) благоприятны для массового развития микроскопических по размерам группировок фитопланктона (табл. 1). Подобный комплекс фитопланктона формировал, вероятно, в мелководных палеобассейнах геологического прошлого древние водно-осадочные углеродистые породы [Неручев, 1982; Юдович, Кетрис, 1988].

Таблица 1.

Видовой состав и относительный вклад доминирующих видов (%) в общую биомассу фитопланктона оз. Духовое в июле 2008 г.

Фитопланктон	Долевое участие (%) в пробе
Диатомовые водоросли (Diatomeae)	65.7 %
<i>Synedra berolinensis</i> Lemm.	23.5
<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehr.) Simonsen	17.5
<i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp.) Brebisson	16.5
<i>Scenedesmus acuminatus</i> var. <i>elongatus</i> G.M.Smith	3.05
<i>Scenedesmus denticulatus</i> var. <i>disciformis</i> Hortob.	3.90
<i>Synedra acus</i> Kützing	1.25
Синезеленые водоросли (Cyanophyceae)	17.8 %
<i>Planktolyngbya limnetica</i> (Lemm.) Kom.-Legn. et Cronberg	11.7
<i>Planktolyngbya contorta</i> (Lemm.) An. et Kom.	4.53
<i>Merismopedia hyalina</i> (Ehrenberg) Kützing	1.64
Зеленые водоросли (Chlorophyta)	10.8 %
<i>Pediastrum boryanum</i> (Turp.) Menegh.	6.5
<i>Pediastrum duplex</i> Meyen	1.48
<i>Dictyosphaerium pulchellum</i> Wood	2.80

Примечание. Видовой состав водорослей и долевое соотношение в пробах определены к.б.н. Е.Г. Сорокиковой (ЛИН СО РАН).

Органическое вещество планктонного детрита, осаждающегося на дно, в незначительной степени подвергается окислению и деструкции (переходу в раствор). Это обусловлено малыми глубинами оз. Духовое, не превышающими 7 м. Близкие по значениям концентрации $C_{\text{орг}}$ в фитопланктоне (21%) и верхнем 0-2 см горизонте осадков (22%) косвенно свидетельствуют о том, что почти всё органическое вещество фитопланктона «наследуется» донным осадком. На рис. 1 показано неравномерное распределение $C_{\text{орг}}$ по глубине керна осадков. Выдержанные (т.е. с низкой вариабельностью около 8.7 %) концентрации $C_{\text{орг}}$ (18.5-25.7%) прослеживаются до глубины 180 см. Ниже идет резкий скачок в сторону уменьшения концентраций ~ до 10% на глубине 200 см, а затем плавное снижение концентраций до значений 5-2% вплоть до глубины 550 см. В керне визуальна также наблюдалась резкая смена темноокрашенного материала рыхлой структуры в интервале 0-180 см на материал рыжевато-коричневого цвета плотной структуры глубже по колонке. Распределение зольности на графике – диаметрально противоположное распределению органического углерода. Зольность, напротив, увеличивается вниз по разрезу от 32.2% в верхних горизонтах до 87.2 % на глубине 550 см.

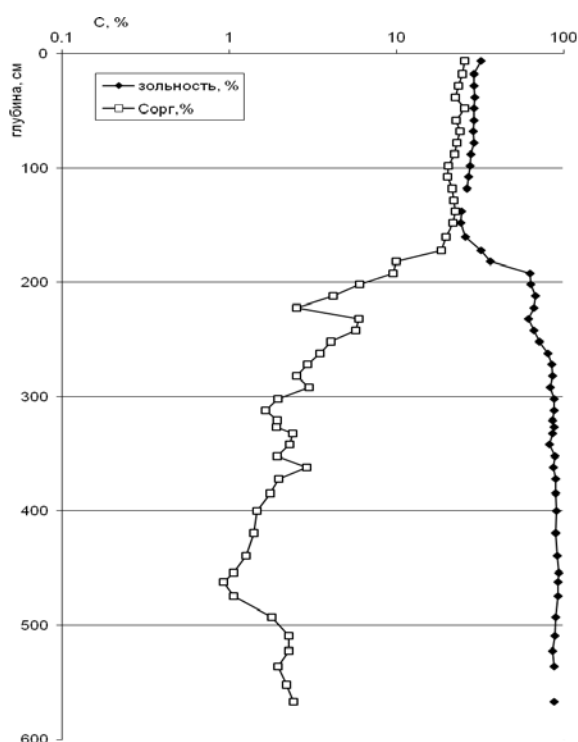


Рис. 1. Распределение по глубине керна осадков оз. Духовое содержания $C_{\text{орг}}$ и зольности.

Проведены послойные микробиологические исследования в керне донных осадков оз. Духовое в интервале 1-180 см (рис. 2) и в интервале 180-280 см (рис. 3) [Кондратьева и др., 2011]. На рис. 2 видно, что численность гетеротрофных бактерий оказалась довольно высокой на глубине 130-160 см, что связано с наличием трудно разлагаемых органических веществ, вовлеченных в анаэробные биогеохимические процессы. На горизонте 30-90 см численность большинства физиологических групп бактерий самая низкая, доминирующие группы – микроскопические грибы и актиномицеты. Специфический биогеохимический барьер выявлен на глубине 90-120 см. Здесь отмечено резкое изменение pH (6.22-7.09-6.19), Eh (+311 - +270 - +313) и снижение концентрации SO_4^{-2} (270-170 мг/л) в поровых водах. С этого горизонта начинает увеличиваться численность и активность бактерий, участвующих в цикле азота и серы (аммонифицирующие, нитрифицирующие, денитрифицирующие и сульфатредуцирующие бактерии). Известно, что при лимите кислорода разложение органического вещества (ОВ) происходит при участии неорганических акцепторов

электронов, которые переходят в более восстановленную форму. Поэтому при наличии оксидов азота, серы и железа в результате микробиологических процессов происходит разложение органического вещества и образование их восстановленных форм. Например, в слое 113-133 см в поровых водах зарегистрировано уменьшение концентрации железа в 2.6 раза, что, вероятно, связано с образованием сероводорода и сульфидов железа. Это предположение подтверждают данные [Богуш и др., 2011].

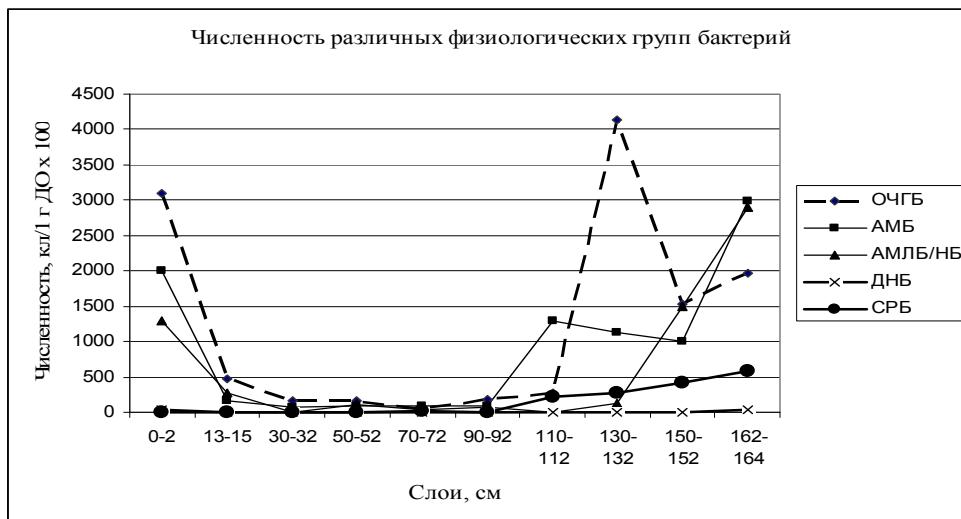


Рис. 2. Послойное распределение различных физиологических групп бактерий в донных осадках (ДО) оз. Духовое (интервал 1-180 см): ОЧГБ – общая численность гетеротрофных бактерий; АМБ – аммонифицирующие бактерии; АМЛБ/НБ – амилотические/нитрифицирующие бактерии; ДНБ – денитрифицирующие бактерии; СРБ – сульфатредуцирующие.

Высокая численность основных физиологических групп микроорганизмов (ОЧГБ – общая численность гетеротрофных бактерий, АМБ – аммонифицирующие бактерии, НБ – нитрифицирующие бактерии) обнаружена в слое сапропеля на глубине 270-280 см (рис.3). Это свидетельствует о наличии ОВ в глубоких слоях донных осадков и происходящих в данном горизонте анаэробных процессах микробиологического разложения веществ.

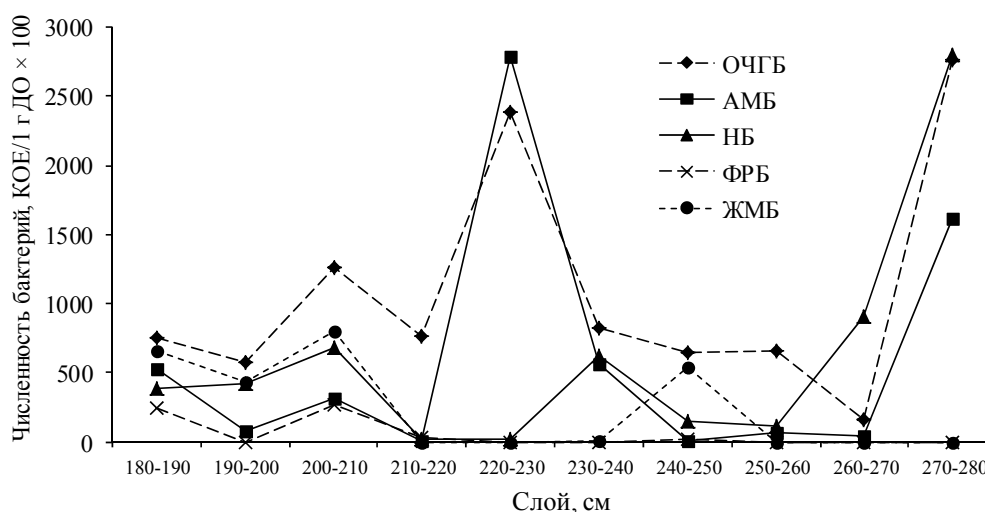


Рис. 3. Послойное распределение различных физиологических групп бактерий в донных осадках (ДО) оз. Духовое (интервал 180-280 см): ОЧГБ – общая численность гетеротрофных бактерий; АМБ – аммонифицирующие бактерии; АМЛБ/НБ – амилотические/нитрифицирующие бактерии; ДНБ – денитрифицирующие; СРБ – сульфатредуцирующие, ФРБ – фенолрезистентные бактерии.

Высокая численность гетеротрофов, растущих на богатых и разбавленных питательных средах (аммонифицирующие бактерии) отмечена в слое осадков на глубине 220-230 см. Наличие фенолрезистентных бактерий (ФРБ) установлено в интервале 180-190 см и 200-210 см. В остальных слоях сапропеля ФРБ отсутствовали. Структура микробных сообществ из донных отложений озера Духовое характеризуется низким разнообразием (в основном 2-3 морфотипа бактериальных колоний). В глубоких слоях проведено определение численности железомарганцевых бактерий (ЖМБ), которые относятся к категории хемолитотрофов и в какой-то степени характеризуют восстановительные условия. Распределение ЖМБ в нижних слоях осадка было неоднородным: максимальная численность зарегистрирована в слоях 200-210 см и 240-250 см, а в других слоях их численность была низкой.

Таким образом, получены первые данные по распределению органического углерода и биогеохимической активности различных групп микроорганизмов в стратифицированном керне донных осадков оз. Духовое. Увеличение с глубиной численности индикаторных групп бактерий, отражающих динамику анаэробных процессов денитрификации и сульфатредукции, свидетельствует о присутствии органических веществ, вовлеченных в современные биогеохимические процессы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-05-00655 и №11-05-12038-офи-м-2011).

Литература

Богуш А.А., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кузьмина А.Е., Кривоногов С.К., Аношин Г.Н., Тихова В.Д. Особенности биоминералообразования в торфах и сапропелях Байкальского региона // Геология морей и океанов: Материалы докл. XIX Междунар. школы по морской геологии. М.: Геос, 2011. Т. IV. С. 19-22.

Выхристюк Л.А. Органическое вещество донных осадков Байкала. – Новосибирск: Наука, 1980. – 79 с.

Гранина Л.З. Возможности аутигенного минералообразования в зоне восстановительного диагенеза озера Байкал // Геология морей и океанов: Тезисы докл. VII Всесоюз. школы по морской геологии. М.: Геос, 1986. С. 250-252.

Гранина Л.З. Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. – Новосибирск: Гео, 2008. – 156 с.

Кондратьева Л.М., Леонова Г.А., Богуш А.А., Морозова О.Ю., Бобров В.А., Андреева Д.В., Шунькова Н.Н. Биогеохимическая активность микроорганизмов из сапропеля оз. Духовое на ранних этапах диагенеза // Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов экстремальных местообитаний: Матер. междунар. конф. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского ун-та, 2011. С. 110-112.

Леонова Г.А., Кондратьева Л.М., Богуш А.А., Бобров В.А., Мальцев А.Е. Распределение S_{org} по глубине керна сапропеля оз. Духовое как отражение анаэробного распада органического вещества в раннем диагенезе // Геология морей и океанов: Материалы докл. XIX Междунар. школы по морской геологии. М.: Геос, 2011. Т. IV. С. 85-89.

Мизандронцев И.Б. Химические процессы в донных отложениях водоемов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 173 с.

Намсараев Б.Б., Земская Т.И. Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал. – Новосибирск: Гео, 2000. – 158 с.

Неручев С.Г. Уран и жизнь в истории Земли. – Л.: Недра, 1982. – 208 с.

Погодаева Т.В., Земская Т.И., Голобокова Л.П., Хлыстов О.М., Минами Х., Сакагами Х. Особенности химического состава поровых вод донных отложений различных районов озера Байкал // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 11. С. 1144-1160.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. – Л.: Наука, 1988. – 272 с.

МЫШЬЯК В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ ЯКУТИИ

Макаров В.Н.

*Институт мерзлотоведения им. П.И.Мельникова СО РАН, г. Якутск,
e-mail: Makarov@mpi.ysn.ru*

Мышьяк известен человеку с глубокой древности. Археологическими исследованиями в разных районах земного шара установлено, что одним из первых сплавов, полученных древними металлургами, был сплав меди и мышьяка, положивший начало бронзовому веку. Мышьяковая бронза появилась в IV тысячелетии до н.э. В наши дни он используется в сплавах цветных металлов, в медицине, при производстве стекла, в электронике, входит в состав инсектицидов и ядов для уничтожения насекомых и грызунов в сельском хозяйстве, а также боевых отравляющих веществ. В истории человечества мышьяк играл двойственную роль. С одной стороны, он известен с древних времен как сильный яд, который может вызывать рак легких и другие заболевания, с другой – как необходимый материал для изготовления бронзы, красителей, лекарств и снадобий. Им лечили заболевания кожи, крови, сифилис, малярию, грипп и скарлатину.

В связи с токсикологической ролью мышьяка, рассмотрим распространение этого элемента в компонентах окружающей среды Якутии: атмосфере, снежном покрове, растительности, поверхностных и подземных водах, горных породах и почвах.

Для мышьяка выявлен один из самых высоких показателей патологичности [Иванов, 1996]. Отмечается, что несколько сотен тонн этого элемента достаточно, чтобы отравить большую часть человечества. Высокая токсичность мышьяка зависит от его валентного состояния, растворимости, от соединений, в которых он находится. Большинство случаев проявления токсичности связаны с воздействием неорганического трехвалентного мышьяка, действие которого в десятки раз сильнее, чем пятивалентного.

По данным А. П. Авцына и др. [Патология ...,1985], синдромы дефицита мышьяка у людей не известны. Важнейшие заболевания у человека, связанные с токсичным воздействием избытка мышьяка, показаны в табл. 1.

Таблица 1.

Важнейшие заболевания, синдромы и главные признаки избытка мышьяка у человека
[Патология ...,1985]

<p>Арсенозы характеризуются диспепсическими расстройствами, конъюнктивитом, помутнением стекловидного тела и роговицы, изъязвлением носовой перегородки, стоматитом, ларингитом, трахеитом, бронхитом, папулезной и пустулезной сыпью, рецидивирующей экземой, атрофическим акродерматитом, симметричным точечным ладонно-подошвенным гиперкератозом, ломкостью ногтей, преждевременным поседением и выпадением волос. Неврологические нарушения в виде интеллектуально-мнестических расстройств, депрессии, полиневритов с атрофическим изменением мышц, а также в виде ретробульбарного неврита, нарушения вкуса и обоняния.</p> <p>Эндемическое отравление мышьяком, поступающим с питьевой водой и пищей, - болезнь «черной стопы» (изменения периферических сосудов по типу облитерирующего эндартериита), бородавчатый кератоз ладоней и подошв, анемия, расстройства сердечной деятельности, периферические невропатии. Возможно развитие рака кожи и легких у человека.</p>

Мышьяк является одним из наиболее распространенных элементов в рудах Якутии. Он обнаружен во многих кварцевых и кварц-карбонатных жилах золоторудных, полиметаллических, оловорудных и других месторождений Верхояно-Колымской складчатой области и Алданского щита [Лукиянова,1979]. Его концентрация в рудах месторождений Кючус, Нежданинское, Сарылах и других достигает 1-2%. Основные зоны

рудной минерализации и крупные геохимические аномалии распространены преимущественно в восточной, геосинклинальной части Якутии. В пределах геохимических аномалий содержание мышьяка в почвах иногда достигает «ураганных» значений – до 1%, это в 2000 раз превышает показатели ПДК (табл. 2).

Таблица 2.

Содержание мышьяка в рудах, вмещающих породах и почвах золото-сурьмяных и золоторудных месторождений Восточной Якутии

Породы, почвы	Содержание As, мг/кг	
	Среднее	Максимальное
Сарылахское Au-Sb месторождение		
Рудное тело	100-n	1.6%
Вмещающие породы	55	150
Почвы	80	460
Задержное Au месторождение		
Рудное тело	100-n	5400
Вмещающие породы	15	40
Почвы	32	500
ПДК почв	2-10	

Высокое содержание мышьяка наблюдается и в горных породах. Так, в терригенных отложениях Восточной Якутии, представленных песчаниками и сланцами, среднее содержание мышьяка колеблется от 3.1-7.4 мг/кг в породах Южно-Верхоянского синклинория, до 15-48 мг/кг в Куларском районе, что примерно на порядок выше ПДК_{почв}.

На территории Якутии техногенный мышьяк поступает в атмосферу с газовыми и пылевыми выбросами горно-обогатительных комбинатов, удобрениями и пестицидами в сельском хозяйстве, присутствует в газовыбросах и жидких отходах теплоэлектростанций, работающих на угле, в хвостах обогащения сульфидных руд цветных металлов. Атмосфера Центральной Якутии очень чистая, и концентрация мышьяка в ней примерно соответствует максимальным значениям для воздуха Южного полюса – 0.05 нг/м³. В районах же техногенного воздействия концентрация мышьяка значительно возрастает. Например, среднее содержание этого элемента в атмосфере г. Якутска в 5-20 раз выше фоновых. На территории города установлен ряд атмохимических аномалий As, территориальное расположение которых указывает на техногенные источники его поступления в атмосферу.

Таблица 3.

Содержание мышьяка в подземных водах, мкг/л

Адрес	As, мкг/л
Нежданинское месторождение	До 240
Трубка Удачная	740
Сарылах, подмерзлотные воды, 335 м	20
Сентачан, подмерзлотные воды, 300 м	300
Якутск, подмерзлотные воды, 260 м	2
Источник Булус	25
ПДК _г и ПДК _{рх}	50

Концентрация мышьяка в природных поверхностных и подземных водах Якутии, как правило, составляет около 1-2 мкг/л, но может повышаться на 2-3 порядка в загрязненных районах или там, где уровни мышьяка в почве очень высоки.

Подземные воды, как правило, содержат более высокие концентрации мышьяка, чем поверхностные (табл. 3). Причем, в подземных водах существенное экологическое значение

имеет процесс метилирования этого элемента в анаэробных условиях, в результате которого образуется легкорастворимый ($n \times 10 - n \times 100$ мг/л) и высокотоксичный $(\text{CH}_3)_3\text{As}$.

Наиболее благоприятные условия для миграции и накопления мышьяка в подземных и поверхностных водах создаются в зоне гипергенеза золото-сурьмяных и золоторудных месторождений, приуроченных к химически слабоактивным терригенным породам. В ореольных водах этих месторождений (Малтан, Сарылах, Нежданинское и др.) содержатся максимальные количества мышьяка – $10 \times n - 100 \times n$ мкг/л.

Высокую опасность представляет мышьяк, накапливающийся в хвостохранилищах обогатительных фабрик. При обогащении руд оловорудных, золоторудных и других месторождений с повышенным содержанием мышьяка, основное его количество (до 80% и более) попадает в отходы. Концентрация мышьяка в осадках и растворах хвостохранилищ и отстойников обогатительных фабрик достигает «ураганных» значений, иногда на 2-3 порядка превышающих санитарные нормы (табл. 4).

Таблица 4.

Содержание мышьяка в хвостохранилищах обогатительных фабрик, мг/кг

Обогатительные фабрики	Осадки, мг/кг	Раствор, мкг/л	Примечание
Аллах-Юньская ЗИФ-50	2000	200	Лежалые хвосты
Депутатская ОФ	До 1000	До 100	Хвостохранилище
Дуэтская ЗИФ	500	Нд	Хвосты гравитации
Куларзолото ЗИФ	До 700	Нд	Хвостохранилище
Куранахская ЗИФ	нд	До 2 800	Хвостовая пульпа
Нежданинское	До 970	До 240	Осадки отстойника
Самолазовское	До 1.5%	Нд	Осадки отстойника
Сарылахская ОФ	2 000	До 2000	Хвостовая пульпа
ПДК	2	50	нд – нет данных

В 1995 г. в России принят новый норматив (ОДК) для мышьяка, содержание которого в различных группах почв не должно превышать 2 (пески) и 10 (глины) мг/кг, и было подтверждено его отнесение в почвах к I классу токсичности. Содержание этого элемента в мерзлотных почвах фоновых районов Центральной Якутии колеблется от 0.4 до 4.4 мг/кг, т.е. в пределах санитарных норм. В районе Вилюйской свалки бытовых отходов (г. Якутск) содержание мышьяка в мерзлотных почвах возрастает до 20 мг/кг. Ещё выше его концентрация фиксируется в районах рудных месторождений (см. табл. 2) и селитебных зон, расположенных на геохимических аномалиях [Экогеохимия, 1993] – г. Алдан (табл. 5).

Таблица 5.

Содержание мышьяка в почвах селитебных зон Якутии, мкг/кг

Город	Среднее	Минимальное	Максимальное	Примечание
Якутск	11.4	<1	150	ПДК почв – 2–10 мг/кг
Алдан	18	<1	300	
Мирный	3	<1	200	

Биохимическая роль мышьяка изучена слабо, хотя он накапливается во взрослых листьях и корнеплодах. Максимальные его количества выявлены в съедобных грибах и мхах. Существенно возрастает содержание мышьяка в растительности вблизи хвостохранилищ (табл. 6).

Таблица 6.

Содержание мышьяка в растительности, мг/кг

Объекты	Мох	Лишайник	Голубика	Лиственница, хвоя
Куранахский район (по С.Ю. Артамоновой, 2000)				
Куранахское хвостохранилище	0.5-4.7	0.57-1.26	До 0.52	0.85-2.5
Куранахское хвостохранилище, нижний бьеф	14.7	2.8	0.71	Нет данных
Куларский район (по Б.С. Ягнышеву и др., 2004)				
Район хвостохранилища Куларской ЗИФ	35.0	34.1	17.1 (брусника)	35.3 (кора)

Результаты медико-геологических исследований последних десятилетий свидетельствуют о тотальном характере воздействия мышьяка на организм человека, проявляющемся как в форме неонкологических, так и онкологических клинико-патологических ситуаций. Основными источниками его поступления в окружающую среду на территории Якутии являются цветная металлургия, горнодобывающая промышленность, геохимические аномалии и некоторые геологические формации, активные зоны земной коры. Высокие содержания соединений этого элемента наблюдаются в различных компонентах окружающей природной среды: горных породах, почвах, атмосфере, снежном покрове, природных водах и растительности. Возможное поступление неорганического мышьяка в озерные, речные и подземные воды, используемые для водоснабжения в районах мышьяксодержащих месторождений, геохимических аномалий и хвостохранилищ, требуют оценок с точки зрения медицинской безопасности. Необходимо более углубленное изучение геохимического состояния окружающей среды, особенностей миграции мышьяка, его поступления в продукты. Особого внимания заслуживает проявление синергического эффекта мышьяка и других токсичных металлов, что представляет малоисследованную проблему для подверженных техногенному загрязнению мерзлотных ландшафтов в селитебных, промышленных и сельскохозяйственных районах Якутии.

Литература

- Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник в 6 кн. / Иванов В.В., под ред. Э.К. Буренкова. – М.: Недра, 1996. Кн. 3: Редкие р-элементы. – 352 с.
- Лукьянова, Ж.Х. Мышьяк // Геология СССР. Т. XVIII, Якутская АССР. Полезные ископаемые. Отв. Ред. Ю.В.Архипов. – М.: Недра, 1979. С.353-354.
- Патология человека на Севере // Авцын А.П., Жаворонков А.А., Марачев А.Г., Милованов А.П. – М.: Медицина, 1985. – 416 с.
- Экогеохимия городов Восточной Сибири //И.С.Ломоносов, В.Н.Макаров, А.П.Хаустов и др. – Якутск: ИМЗ СО РАН, 1993. – 108 с.

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОЗЕРНОЙ СИСТЕМЫ ОЗ. БОЛЬШОЕ ЯРОВОЕ (АЛТАЙСКИЙ КРАЙ).

Маликова¹ И.Н., Страховенко¹ В.Д., Восель¹ Ю.С., Чупина¹ Д.А., Устинов² М.Т.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: strahova@igm.nsc.ru

²Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск

Озеро Большое Яровое в Алтайском крае в последнее время привлекает к себе повышенное внимание исследователей. Это связано, прежде всего, с нахождением на его берегу химического предприятия АО «Алтайхимпром» по производству оксида ртути. Район имеет важное туристическое и рекреационное значение. Было выявлено, что отходы химического комбината являются источником загрязнения ртутью твердых частиц из снеговой и озерной воды, зоопланктона и локального загрязнения почв и донных отложений [Темерев и др. 2002; Леонова и др., 2007; Маликова и др., 2010 и др.]. В процессе этих работ получено много геохимических данных по почвам и донным отложениям, сформировавшимся в условиях сухостепной зоны. Это дает возможность изучения озерной системы соляного оз. Большое Яровое в качестве типового объекта.

Озеро Большое Яровое находится в зоне с годичным количеством атмосферных осадков 250-300 мм. Оно является бессточным, водное питание получает за счет снеговых и грунтовых вод и относится к сульфатно-хлоридному типу. Общая минерализация воды в озере составляет 170-250 г/л, изменяясь в зависимости от времени года и количества осадков. Донные отложения представлены илами с прослойками мирабилита. По периферии озерной котловины на разновозрастных террасах сформировался сложный почвенный покров от более древних каштановых почв и черноземов южных солонцеватых, расположенных на возвышенных участках в элювиальных ландшафтах, до солончаков и солонцов. В юго-восточной, наиболее пониженной части, сформировались луговые солончаки.

Опробование почв проводилось методом трансект-катен [Устинов, 2001] по генетическим горизонтам. В окрестностях озера Большое Яровое почвы опробованы в 14 разрезах, донные отложения – в 15 скважинах. Пробы проанализированы на ряд макро- и микроэлементов атомно-абсорбционным методом. На уран, торий, калий – гамма-спектрометрическим. В водных вытяжках определен состав главных подвижных анионов и катионов. Проведена статистическая обработка полученных данных и построены карты распределения микроэлементов. В таблице 1 и 2 приведены средние содержания макро- и микроэлементов в почвах водосбора и донных отложениях озера.

Н.М. Страховым обосновано положение о том, что «континентальный озерный галогенез и в целом, и в деталях есть производное того геологического субстрата, среди которого располагаются солеродные озера» [Страхов, 1962, т. III, стр. 270], а механическая и химическая денудация пород водосбора и их состав определяют и состав осадков континентальных водоемов [Страхов, 1962]. Это подтверждено исследованиями большого числа континентальных озер Сибири [Страховенко, Маликова, 2010].

Детальное изучение конкретных разрезов в озерной системе соляного озера Большое Яровое позволило выявить ее особенности. При общем соответствии вариаций средних значений макрокомпонентов по отдельным разрезам отмечается понижение содержаний в донных осадках Са и Sr и некоторое увеличение К, Na, Fe, Al и Mn, по сравнению с почвами, при близких значениях по Ва и Mg. Это в значительной степени является следствием проявления карбонатизации в большинстве почвенных разрезов. С этим связана существенная вариация отношений Al/Ca, Ca/Mg, Ca/Ba, Ca/Sr в почвах (средние значения отношений и отношений с повышенным содержанием Са составляют 4.0-1.1, 3.6-5.8, 100-179 и 104-147 соответственно). Это находит свое отражение и в ряде колонок донных отложений. Хорошее соответствие между почвами и донными осадками озера наблюдается по

отношениям Fe/Al, Fe/Mg, Fe/Mn, Ba/Sr. В донных отложениях, как и следовало ожидать, понижаются отношения K/Na за счет увеличения содержания Na.

Таблица 1

Средние содержания макроэлементов, марганца, бария и стронция в почвах и донных отложениях (оз. Большое Яровое)

Элементы	Почвы				Донные отложения			
	X _{ср}	X _{min}	X _{max}	Кол-во проб	X _{ср}	X _{min}	X _{max}	Кол-во проб
Mg%	1.04	0.47	2.62	59	1.00	0.34	2.04	73
Ca%	$\frac{3.19}{0.77}$ и 5.40*	0.61	6.34	59	2.26	0.81	5.47	73
K%	1.54	1.00	1.87	59	1.76	1.39	1.91	73
Na%	1.35	1.01	1.94	59	2.20	1.64	3.19	73
Fe%	1.69	1.09	2.86	59	2.08		2.83	73
Al%	4.75	3.20	6.38	59	5.14	3.71	6.27	73
Mn, г/т	461	358	6.16	75	593	424	698	73
Ba, г/т	347	270	404	75	318	280	363	73
Sr, г/т	$\frac{363}{114}$ и 601*	100	1132	75	185	118	777	73

Примечание: *для Ca и Sr в знаменателе приведены средние значения для проб с минимальными и повышенными содержаниями. X_{min} и X_{max} – данные по средним содержаниям в конкретных разрезах.

Самым существенным является изменение соотношения Ca-Al, которое в целом определяет распределение в почвенных разрезах карбонатной и терригенной составляющих. Обычно отношение Al/Ca по почвенным разрезам варьирует незначительно, но резко уменьшается в карбонатизированных горизонтах. Обнаруживается преимущественно прямая зависимость между изменением содержания ряда элементов в почвенных разрезах. Это, прежде всего, касается Fe и Al, что свидетельствует о приуроченности Fe к терригенной части почв. Соответственно большей частью отмечается тенденция к прямой связи между изменением содержания и других элементов, которые можно отнести к так называемым тяжелым металлам (Mn, Zn, Cr, Ni, Co). Геохимические связи Mg-Li, Zn-Cd практически не проявлены; только в некоторых разрезах отмечаются связи Ni-Co, K-Ba. Сравнение распределения элементов в почвенных разрезах водосбора с их распределением в колонках донных отложений показывает, что эти тенденции сохраняются.

Особенностью засоленных почв водосбора оз. Большое Яровое является снижение вниз по разрезам большой группы элементов. К таким элементам относятся: Pb, Cu, Cd, Zn, Mn, Cr, V, Fe, Hg, часто Ni и Co. В некоторых случаях содержание микроэлементов снижено также в перегнойном горизонте, вероятно, из-за увеличения массы органического материала. Одной из причин снижения содержания ряда макро- и микроэлементов в нижних горизонтах почв является возрастание вниз по разрезу почв содержания подвижных форм анионов (HCO_3^{1-} , Cl^{1-} , SO_4^{2-}) в водных вытяжках, сопровождающееся увеличением подвижности катионов, в том числе Mg^{2+} , Na^{1+} , а также в ряде разрезов Ca^{2+} .

Такое распределение элементов является наиболее типичным в геосистеме озера Большое Яровое. В то же время каждый разрез представляет собой сложную систему со своей спецификой. Так, например, оно нарушается в случаях, где карбонатизация проявлена по всему разрезу. Это вызывает значительное снижение содержания Al (терригенной составляющей) и Al/Ca отношения (в среднем оно неравномерно снижается с 7 до 0.55). В таких почвах распределение большинства элементов весьма сложное: содержания сильно варьируют и даже отмечается повышение содержания ряда элементов вниз по разрезу со снижением степени карбонатизации и повышения роли терригенной составляющей (Cd, Pb, Ni, Co, V, Fe, Al).

Содержание большинства микроэлементов в почвах и донных отложениях близки (см. табл. 2). Наибольшие различия наблюдаются по Zn, Cr, Ni, V и Hg. Взаимосвязанное изменение содержаний элементов по почвенным разрезам преобладает для Fe-Al, Fe-Mn, Fe-Cr, Ni-Co, Cr-Ni, Zn-Cu, Ca-Sr, K-Ba, иногда Mg-Li, Mg-Ni. Судя по этому, основное влияние терригенной составляющей в донных отложениях сохраняется, хотя обратная связь содержаний Al-Sr в некоторых колонках сменяется на прямую. Очевидно, в составе донных отложений большую роль, чем в почвах, играет органическое вещество.

Таблица 2

Средние содержания микроэлементов в почвах и донных отложениях
(оз. Большое Яровое)

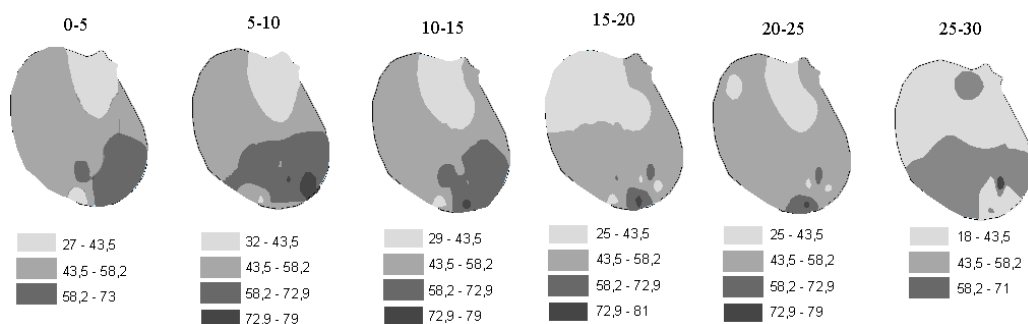
Элементы, г/т	Почвы				Донные отложения			
	X _{ср}	X _{min}	X _{max}	Кол-во проб	X _{ср}	X _{min}	X _{max}	Кол-во проб
Cd	0.075	0.035	0.13	75	0.09	0.05	0.15	73
Pb	12.5	8	18	75	12	9	14	73
Cu	16	11	23	75	19	9	28	73
Zn	39	11	68	75	45	30	72	73
Cr	41	26	54	75	54	21	79	73
Ni	23	13	39	75	27	16	39	73
Co	7	4.0	12.2	75	7.4	3	12.2	73
Li	19	14	28	59	22	10	33	73
V	46	33	69	59	54	24	77	73
Hg	0.046	0.014	0.180	75	0.10	0.010	0.250	73
U	1.7	1.2	2.8	75	1.7	0.8	2.4	73
Th	4.4	2.8	7.0	75	5.6	3.2	8.1	73

Примечание: X_{min} и X_{max} – данные по средним содержаниям в конкретном разрезе

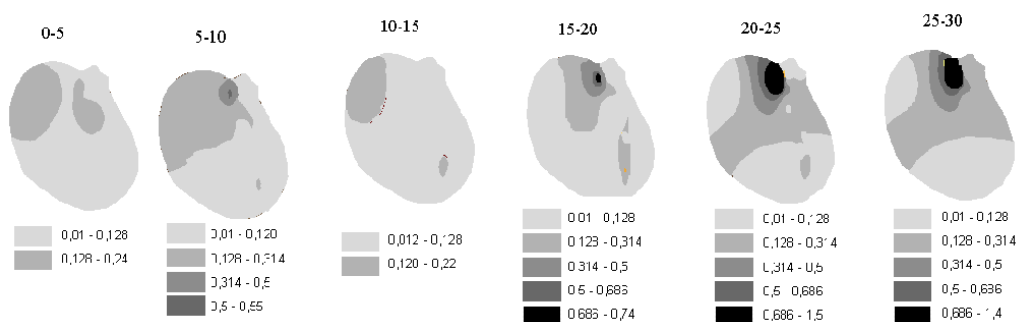
В целом, выявлена сильная корреляционная связь Fe, V, Al, Th, с Cr, Ni, Co ($r > 0.9$), с Cu и Zn ($r > 0.7$); Co коррелирует с Pb, Zn и Cu (r от 0.74 до 0.80). В почвах установлена корреляция Cd с U и Th (r 0.76 и 0.74), в донных отложениях эта связь ослабевает и наблюдается корреляция Cd с Zn, Sb и Li ($r > 0.7$). Hg в почвах коррелирует с Al, V, K, а отрицательная корреляция установлена со Sr, Ca, Mg; в донных отложениях ее достоверных связей не выявлено. Видимо, это связано с поступлением Hg в основном из техногенного источника.

Важным следствием такой тенденции распределения элементов в конкретном разрезе и колонках являются большей частью близкие средние значения отношений в почвах и донных отложениях. Наиболее показательными примерами этого могут служить средние значения отношений: Cd/Hg (2.1 и 2.3), Zn/Cu (2.6 и 2.5), Ni/Co (3.2 и 4.0), Mg/Li (479 и 475), Cu/Co (2.4 и 2.5), Pb/Co (1.9 и 1.9), Cd/Th (0.018 и 0.017), Cr/Ni (2.1 и 2.0), Fe/Cr (422 и 409), K/Hg (4.8 и 4.0) и др. Повышение значений отношения Mn/Zn, Mn/Fe в некоторых слоях донных отложений выявляет наличие марганцевых скоплений. Таким образом, наиболее надежным для сопоставления состава терригенных пород водосбора и донных отложений в озерной системе оз. Большое Яровое является использование отношений элементов.

При построении изолинейных карт распределения элементов в почвах и донных отложениях использовались ГИС ArcMap 9.3 в сочетании с модулем Geostatistical Analyst. Выявлены локальные зоны повышенных содержаний Sr, Ni, Cr, Zn, Pb, Cd и Hg на площади озера (рис. 1). В значительной степени такие зоны имеют природное происхождение. Зоны повышенных содержаний Cr, Pb, Cd и Hg, находящиеся в районе сброса сточных вод химкомбината и г. Яровое, скорее всего, обусловлены антропогенным влиянием. Локальное пятно ртутного загрязнения находится на глубине 20-30 см.



Вертикальное распределение цинка в донном осадке оз. Большое Яровое



Вертикальное распределение ртути в донном осадке оз. Большое Яровое

Рис. 1. Примеры вертикального распределения микроэлементов в разрезах донного осадка озера Большого Ярового.

Таким образом, изучение геохимических особенностей почв и донных осадков озера Большое Яровое показало, что наиболее надежным критерием сопоставления их составов, и прежде всего в системах с карбонатным засолением, является использование отношений элементов.

Представленные результаты дают наиболее общую картину распределения элементов в геосистеме озера Большое Яровое. Для изучения процессов, приводящих к формированию сложномозаичного почвенного покрова и его влияния на состав донных отложений, необходимо привлечь детальный анализ поведения элементов в конкретных типовых разрезах почв и колонках донных отложений.

Литература

- Леонова Г.А., Бобров В.А., Богуш А.А. и др. Геохимическая характеристика современного состояния соляных озер Алтайского края //Геохимия. 2007. №10. С. 1114-1128.
- Маликова И.Н., Страховенко В.Д., Устинов М.Т. и др. Микроэлементы в почвах водосбора озера Большое Яровое и его донных отложениях (Алтайский край). //Тяжелые металлы в окружающей среде. Материалы VI междунар. научно-практич. конф., Семей. 2010, т. II, с. 123-128
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. – М.: Изд. АН СССР. 1962, т. I. – 212 с.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. – М.: Изд. АН СССР. 1962, т. III. – 550 с.
- Страховенко В.Д., Маликова И.Н. Сравнительный анализ элементного и минерального состава донных отложений малых континентальных озер Сибири. //Доклады 3-й междунар. конф., Владимир, 23-25 сентября 2010г. /под ред. И.А. Карловича: Владимир, ВГГУ, 2010, С 287-289
- Темерев С.В., Галаков В.П., Эйрих А.Н., Серых Т.Г. Особенности формирования химического состава снегового стока в бессточной области Обь-Иртышского междуречья. //Химия в интересах устойчивого развития, 2002. Т. 10. №4. С.485-496
- Устинов М.Т. Катенография и эколого-мелиоративная оценка почвенного покрова методом трансект-катен. //Сибирский экологический журнал. 2001. №3. С. 285-292.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОВЫХ ВОДАХ И В САПРОПЕЛЕ ОЗ. ДУХОВОЕ КАК ОТРАЖЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАННЕГО ДИАГЕНЕЗА

Мальцев¹ Е.А., Бобров¹ В.А., Леонова¹ Г.А., Богуш¹ А.А., Бычинский² В.А.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: ospeshev@gmail.com*

²*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: val@igc.irk.ru;*

Данные по химическому составу поровых вод обладают высокой информативностью, являясь чувствительным индикатором самых разнообразных процессов, развивающихся в донных отложениях как на стадии эволюции бассейна седиментации, так и при последующих преобразованиях диагенетического характера [Погодаева и др., 2007]. Нами исследован химический состав поровых вод и голоценового разреза сапропеля (7 м) из оз. Духовое, расположенного на восточном борту Байкальской впадины (53° 18' с.ш., 108° 53' в.д.). Озеро неглубокое (~ 2.8 м), длина его 2500 м, ширина 1600 м.

На рис. 1 представлены диаграммы долевого распределения основных ионов (в моль-эквивалентах) в озерной воде и поровом растворе из отдельных слоев керна. Отжим поровых вод осуществляли по стандартной методике [Шишкина, 1972] из слоев керна длиной по 10 см в прессформе диаметром 6 см с помощью гидравлического пресса «КЗФ 4602».

Озерные воды по классификации [Алекин, 1948] отнесены к гидрокарбонатному кальциевому классу, поровые воды по всей глубине керна осадков – к сульфатным кальциевым (и/или магниевым) и лишь на горизонте 409-459 см к гидрокарбонатным кальциевым. Минерализация озерных вод в момент отбора (июль 2008 г.) не превышала 88 мг/л, поровых вод – варьировала в широких пределах (450-3400 мг/л) и в целом увеличивалась с глубиной.

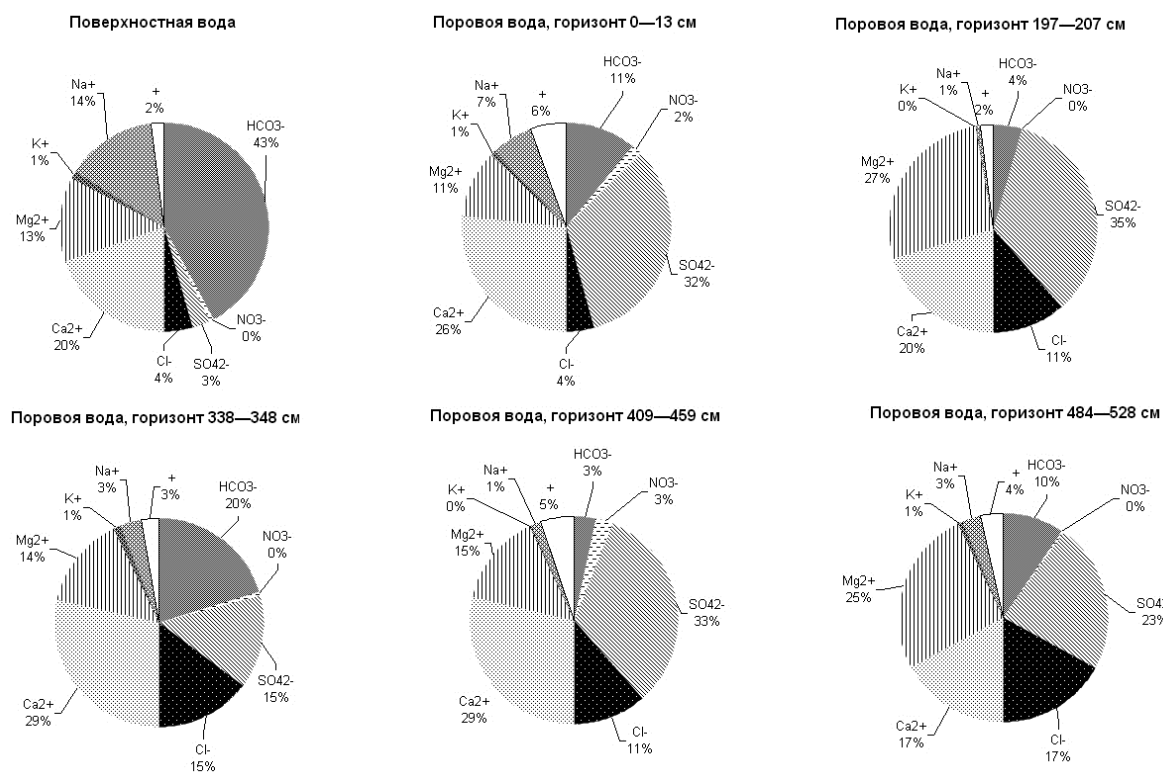


Рис. 1. Долевое распределение основных ионов (в моль-эквивалентах) в поверхностных и поровых водах оз. Духовое.

На рис. 2 представлены концентрационные профили распределения в поровых водах по глубине керна значений pH, Eh, основных ионов (SO₄²⁻ и Ca²⁺), Fe и Mn, являющихся

чуткими индикаторами изменения физико-химических условий в осадках, биофильных элементов – Zn и Cu, техногенных элементов, характеризующих загрязненность атмосферы – Pb и Cd.

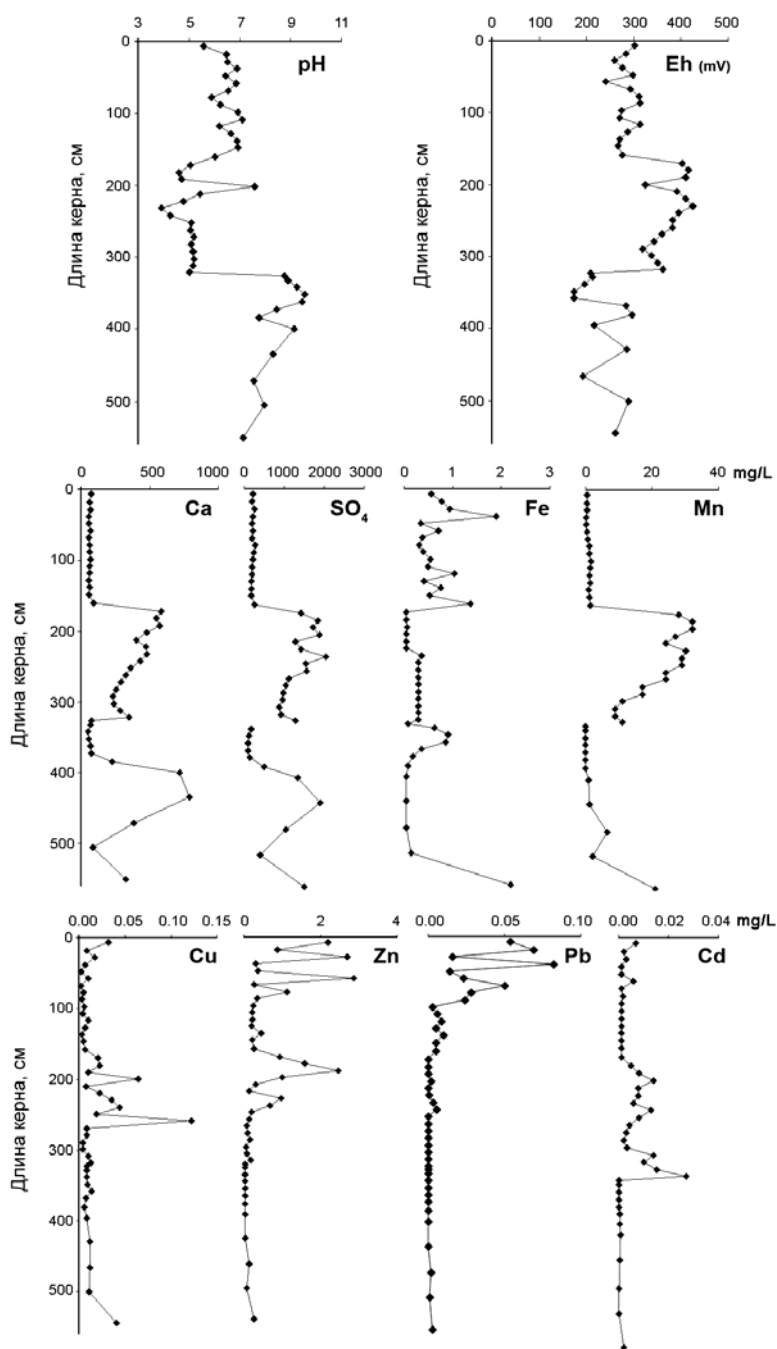


Рис. 2. Вертикальные профили распределения в поровых водах керн сапротеля оз. Духовое значений pH, Eh и химических элементов.

Значения pH в поровых водах меняются от 3.9 до 9.6, в верхнем 10-см слое pH = 5.58, минимальные значения pH (3.91) отмечены на глубине 232 см и остаются в пределах 5.02–5.19 до глубины 320 см, после чего идет очень резкое повышение pH до 9.4 на глубине 340–360 см, в нижней части керн – приближаются к нейтральным. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) поровых вод изменяется в интервале от +167 до +425 мВ. Изменение концентраций ионов SO_4^{2-} и Ca^{2+} в поровых водах по глубине происходит почти «синхронно». При сравнении распределения концентраций Mn, Fe и значений Eh в поровых водах можно сделать следующие предварительные заключения: при выдержанных значениях Eh (~ 300 мВ) до глубины керн 160 см наблюдаются и выдержанные значения концентрации

Mn, при резком увеличении Eh до 400 мВ в интервале глубин 160–320 см резко повышается и содержание Mn. Ниже по глубине вслед за снижением значений Eh уменьшается и содержание Mn. Для Fe, напротив, при резком увеличении значений Eh резко снижается содержание Fe в поровых водах за счет связывания его в твердые минеральные фазы, на что указывают данные [Богущ и др., 2011].

Распределение Cu и Zn в поровых водах в целом отражает изменение в них величин рН. Наименьшему значению рН=3.91 на глубине 262 см соответствует максимальное содержание Cu – 0.12 мкг/л, при резком повышении рН до значения 7.56 содержание Cu вдвое уменьшается до 0.06 мкг/л. Это объясняется большей подвижностью многих элементов в кислой среде по сравнению с щелочной. Самые высокие концентрации Zn в поровых водах приурочены к горизонтам органического вещества (1-200 см), перемежающегося с прослоями глинистого материала. Концентрации Pb и Cd в поровых водах по глубине всего керна достаточно выдержаны, кроме верхних слоев с повышенными содержаниями этих элементов. Такое распределение «летучих» элементов характерно для донных отложений малых озер и отражает загрязненность атмосферы от выбросов промышленных предприятий.

Сопоставление концентраций химических элементов в поровой воде с концентрациями в донном осадке (твердая фаза) проведено в 9 интервалах керна, выделенных по значениям рН в поровой воде этих интервалов. Выбраны следующие 9 интервалов: 1) 0-167 см (15 образцов), 2) 167-197 см (3 образца); 3) 207-227 см (2 образца); 4) 227-247 см (2 образца); 5) 247-325 см (8 образцов); 6) 325-378 см (6 образцов); 7) 378-391 см (1 образец); 8) 391-459 см (2 образца); 9) 459-574 см (3 образца). Значения рН в выделенных 9 интервалах керна меняются следующим образом (рис. 3, А, Б): в интервале органогенных осадков (0-167 см) рН поровых вод слабокислый – 6.5, затем постепенно понижается до кислого значения (4-5) в интервале керна 167-325 см, а ниже горизонта 325 см рН увеличивается до слабощелочных значений 7.6-9.

Подвижность химических элементов, ответственную за их содержание в поровой воде, выявляли путем сравнения с содержаниями элементов в твердой фазе осадка и условно характеризовали «коэффициентом подвижности» (K_p), рассчитанным как отношение концентрации растворенной формы элемента к его концентрации в твердой фазе (осадок):

$$K_p = C_{i \text{ вода}} / C_{i \text{ осадок}},$$

где K_p – «коэффициент подвижности»; $C_{i \text{ вода}}$ – содержание i -го химического элемента в воде (мг/л); $C_{i \text{ твердая фаза}}$ – содержание i -го химического элемента в твердой фазе (мг/кг).

Для удобства восприятия масштаба значений K_p при графических построениях этот показатель умножили на 10000 и обозначили как $N = K_p \times 10000$

$$N = C_{i \text{ вода}} / C_{i \text{ осадок}} \times 10000, \text{ где } N \text{ – «коэффициент подвижности» (отн.ед.).}$$

Согласно графикам (рис. 3, А и Б), построенных для 15-ти элементов, наибольшей подвижностью обладают Ca, Mn и Cd, для которых коэффициент N равен 700 (Ca), 885 (Mn) и 785 (Cd). По ориентировочным оценкам вклад Ca достигает 1.3 % в поровой воде по отношению к валовому содержанию его в осадке и около 0.5 % для Mn и Cd, и как минимум на порядок ниже для всех остальных элементов. Очень низкий (на уровне сотых процента) вклад Li, Al, Pb и особенно Fe. Почти на два порядка падает коэффициент подвижности (N) таких элементов, как Co, Cd, Mn и Ni в слое осадка 325-391 см, где рН достигает максимального значения (рН=9). На один десятичный порядок падают коэффициенты подвижности Ca, Mg, Li, Zn в тех же горизонтах осадка (325-391 см) с рН=9. Практически не зависит от значений рН поведение щелочных элементов Na и K, щелочноземельного – Ba. Особое внимание привлекает очень низкое участие железа в поровой воде на фоне высокой активности марганца (рис. 3Б).

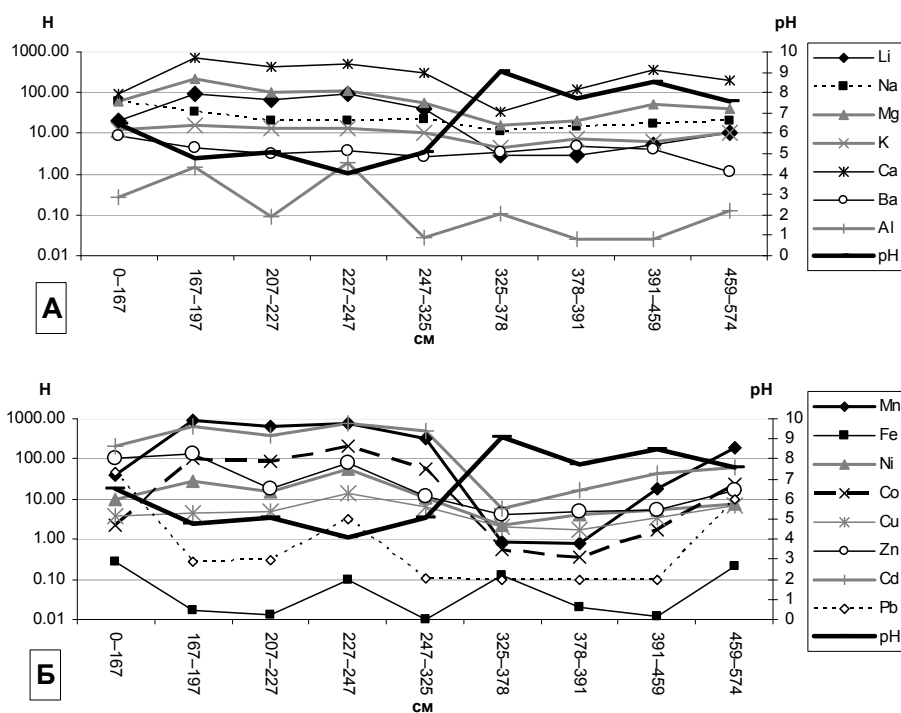


Рис. 3. Распределение коэффициентов подвижности (H) по интервалам осадка с различным рН в поровой воде: А – для Li, Na, Mg, R, Ca, Ba, Al; Б – для Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb.

Таким образом, диагенетические процессы преобразования 7-метрового разреза донного осадка оз. Духовое, сформировавшегося в голоцене, выражаются в изменении ионного состава поровой воды – снижении долевого участия гидрокарбонат-аниона до 3-11 %, повышении хлор-аниона до 17 %, увеличении сульфат-иона до 23-35 %. Высокие концентрации сульфат-ионов в поровых водах по глубине керна, с одной стороны, связаны с микробиологической деструкцией органического вещества верхнего интервала осадков (1-167 см) [Кондратьева и др., 2011], с другой – с выщелачиванием их из твердой фазы глинисто-песчаного осадка (интервал керна 167-574 см). Очень низкие концентрации железа в поровых водах (0.05-0.86 мг/л), вероятно, можно объяснить его расходом на образование сульфидов железа (пирита), а также вивианита. Присутствие аутигенных минералов пирита и особенно резкое увеличение их с глубины 2 м подтверждают данные сканирующего электронного микроскопа [Богуш и др., 2011].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-05-00655 и № 11-05-12038-офи-м-2011).

Литература

- Алекин О.А. Общая гидрохимия. – Л.: Гидрометеорологическое издательство, 1948. – 207 с.
- Богуш А.А., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кузьмина А.Е., Кривоногов С.К., Аношин Г.Н., Тихова В.Д. Особенности биоминералообразования в торфах и сапропелях Байкальского региона // Геология морей и океанов: Материалы докл. XIX Междунар. школы по морской геологии. М.: Геос, 2011. Т. IV. С. 19-22.
- Кондратьева Л.М., Леонова Г.А., Богуш А.А., Морозова О.Ю., Бобров В.А., Андреева Д.В., Шунькова Н.Н. Биогеохимическая активность микроорганизмов из сапропеля оз. Духовое на ранних этапах диагенеза // Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов экстремальных местообитаний: Матер. междунар. конф. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского ун-та, 2011. С. 110-112.
- Погодаева Т.В., Земская Т.И., Голобокова Л.П., Хлыстов О.М., Минами Х., Сакагами Х. Особенности химического состава поровых вод донных отложений различных районов озера Байкал // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 11. С. 1144-1160.
- Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. – М.: Наука, 1972. – 227 с.

СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В СНЕГЕ И ПОЧВЕ БАЙКАЛА И БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: ice_baikal@mail.ru*

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) – это группа особо опасных соединений, включающих полихлорированные дибензо-пара-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), хлорорганические пестициды (ДДТ, ГХЦГ, ГХБ).

Для соединений этой группы характерны высокая устойчивость в окружающей среде, накопление по пищевой цепи до уровней, в десятки тысяч раз превышающих уровни, обнаруживаемые в окружающей среде, токсичность для человека и других живых организмов (являются причиной канцерогенных заболеваний, нарушений развития, репродуктивных и иммунологических расстройств, эндокринных нарушений и др.). СОЗ способны переноситься на большие расстояния от места их образования или применения.

ПХДД и ПХДФ являются побочными продуктами, образующимися в результате различных процессов (термические, хлорорганический синтез и т.д.). Другие соединения этой группы широко использовались в сельском и лесном хозяйстве (хлорорганические пестициды), в электротехнической промышленности (ПХБ). ДДТ запрещен к использованию на территории Иркутской области в 1972 г., ГХЦГ и ГХБ использовались в сельском хозяйстве до конца 1980х годов. ПХБ-содержащее оборудование используется или хранится на территории области до сих пор.

Для обеспечения защиты населения и окружающей среды от неблагоприятного воздействия подобных соединений принимаются меры на национальном, региональном и международном уровнях, предусматривающие «сокращение и/или ликвидацию эмиссий, выбросов и, когда необходимо, прекращение производства и применения» [Буччини, 1998]. Среди них следует отметить Глобальную конвенцию по стойким органическим загрязнителям 1997 г., предложенную ЮНЕП; глобальную программу мер ЮНЕП по защите морской среды от последствий хозяйственной деятельности, проводимой на суше (Вашингтон, 1995 г.); Хельсинскую конвенцию по охране Балтийского моря (Хелком) и Канадско-американское соглашение по Великим озерам (1997 г.) [Буччини, 1998; Федоров, 1993]. 22 мая 2001 года принята Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях, согласно которой страны, подписавшие ее, должны принимать меры по сокращению или устранению выбросов в результате преднамеренного и непреднамеренного производства СОЗ, меры по сокращению или ликвидации выбросов, связанных с запасами и отходами; меры по информированию, повышению осведомленности и просвещению общественности; проводить научные исследования по вопросам: источники и выбросы в окружающую среду; уровни в организме людей и в окружающей среде; перенос в окружающей среде, «судьба» и преобразование; воздействие на здоровье человека и окружающей среды; социально-экономические и культурные последствия и т.д. В 2003 г. Россия в числе других стран подписала и ратифицировала Стокгольмскую конвенцию о СОЗ.

На территории Иркутской области, благодаря богатому ресурсному потенциалу, размещены отраслевые комплексы: топливно-энергетической, химической, лесной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, цветной металлургии и др. Следует отметить, что значительная часть загрязнения от предприятий поступает в окружающую среду с их атмосферными выбросами. В связи с тем, что снеговой покров в Иркутской области лежит довольно продолжительное время, 5-6 месяцев, он может являться показателем загрязнения атмосферы за этот период времени.

Анализ ПХБ проводился по методу, описанному в [Мамонтов, 2001] с использованием газового хроматографа НР-5890, оснащенного детектором электронного захвата.

С конца февраля – начало марта 1994 г. пробы снегового покрова отбирались в рамках снегоотбора, организованного Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, по профилям: Иркутск-Листвянка, Баяндай-Иркутск-Слюдянка, Иркутск-Голоустное, Муруй-Жигалово, а также по побережью Южного Байкала от Слюдянки до Танхоя, в Тункинской долине и в городах: Иркутск, Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово, Зима, Саянск, Байкальск, Слюдянка, Шелехов. Выбор данной схемы пробоотбора определялся с учетом доминирующих ветров, различных типов ландшафтов и размещения промышленных и сельскохозяйственных предприятий. Пробы отбирались металлическим пробоотборником в чистые полиэтиленовые пакеты. При отборе учитывались расстояние от магистралей (не менее 150 м), толщина снегового покрова, площадь, с которой был произведен отбор проб снега. Отбор проб почв производился методом конверта почвенным буром на глубину до 20 см. До проведения анализа пробы хранились при -30°C .

Исследованию СОЗ в Байкальском регионе посвящено множество статей, охватывающих самые различные компоненты экосистемы озера Байкал [Мамонтов, 2001; Мамонтова, 2001; Mamontov et al., 2000; Iwata et al., 1995; Полихлорированные бифенилы..., 2005].

Сумма ПХБ в снеговом покрове изменялась от 0.02 мкг/л до 1.09 мкг/л. Исходя из измеренной при пробоотборе площади, с которой был собран снег, а также количества снега, выпавшего за весь период снегостояния, был произведен расчет потоков. По уровню накопления ПХБ можно выделить одну большую территорию с относительно высоким уровнем нагрузки (больше 8 мкг/м²) (район гг. Ангарска, Усолья-Сибирского, Иркутска, Шелехова) и небольшие зоны: между пос. Усть-Орда и Оек, ж/д ст. Подкаменная, пос. Култук, пос. Худяково, пос. Бурдаковка, пос. Листвянка и район Мурино. В районе поселков Муруй, Залари, Балаганска и Аршан также отмечаются незначительные увеличения (2-6 мкг/м²) по сравнению с фоновыми уровнями (меньше 2 мкг/м²), к которым можно отнести концентрации, найденные в Тункинской долине, за исключением Аршана.

Неоднородность в пробах снега из разных районов Иркутской области характерна и для гомологического состава ПХБ. Практически во всех пробах детектируются в основном тетра-, пента- и гексахлорзамещенные гомологи ПХБ и только в отдельных пробах найдены гомологи с одним, семью и десятью атомами хлора. Гомологи же с двумя, тремя, восемью атомами хлора не были детектированы. Однотипный гомологический состав ПХБ обнаружен в снеговом покрове, отобранном в городах Зима, Черемхово, Слюдянка и Байкальск и на некоторых станциях по профилям Иркутск-Листвянка и Баяндай-Иркутск-Слюдянка. В пробах доминируют пентахлорированные гомологи. Присутствуют также тетра- и гексахлорированные гомологи, причем концентрация первого обычно выше концентрации второго. Данный гомологический состав подобен таковому в соволе. На остальных территориях картина гомологического состава обусловлена атмосферным переносом, а также влиянием местных источников – домашних печей, которые имеют благоприятные для ПХБ и других хлорорганических соединений условия образования.

Сравнение с данными литературы показало, что обнаруженные нами концентрации ПХБ достаточно высоки и близки только к найденным по 100 конгенерам ПХБ в снеге, отобранном около мусороперерабатывающего завода (табл.).

Таким образом, для ПХБ наблюдается закономерность: повышенные величины их концентраций в городах Иркутской области, минимальные уровни накопления приходятся на снег, отобранный в Тункинской долине и на льду Байкала.

Полученная картина распределения ПХБ в прибрежных почвах озера Байкал позволяет говорить о значимом влиянии локального воздушного переноса на возможность существенного загрязнения озера Байкал ПХБ от местных источников и о существенном влиянии климатических факторов (температуры, направления преобладающих ветров, увлажнения/вымывания территории) на особенности конгенерспецифического распределения токсикантов в различных условиях.

Было найдено, что уровни концентраций ПХБ в почвах Байкальского региона соответствуют широкому диапазону (до 2000 раз) с максимальными концентрациями в

районе Химпрома г. Усолья-Сибирского и минимальными в удаленных горных районах Баргузинского хребта [Полихлорированные бифенилы..., 2005]. Распределение ПХБ и ПХДД/Ф в почвах хорошо согласуются, поэтому ПХБ могут служить своеобразным индикатором концентраций ПХДД/Ф в почвах. Максимально найденные концентрации ПХБ соответствовали техногенным, зараженным зонам технически развитых стран Западной Европы и США. Минимальные – удаленным и химически незагрязненным почвам Новой Зеландии, Бразилии, Австралии. Распределение концентраций ПХБ в почвах побережья озера Байкал неоднородно. Высокие концентрации обнаружены в районе г. Байкальска до 59 нг/см², байкальского створа «Ангарской воздушной трубы» в порту Байкал и пос. Лиственичное, 14 и 14.2 нг/см², соответственно, на противоположном берегу по речкам Аносовке, Верхней Хандагайте, Ключевой (70-80 нг/см²). Согласно полученным данным было найдено, что в Байкал к 1998 году посредством атмосферного переноса уже поступило 8 тонн ПХБ [Mamontov et al., 2000].

Таблица.

Сравнение полученных результатов с данными литературы.

Место отбора	Концентрация, нг/л	Источник
Снег из Северного Атлантического океана	3.45-4.56	[Strachan et al., 1998]
Север Норвегии	~1 (измерялось 12 конгенов ПХБ)	[Enge et al., 1998]
Канада	0.086	[Norstrom et al., 1994]
Канада, возле мусороперерабатывающего завода	31.00-45.00 (измерялось 100 конгенов ПХБ)	[Blais et al., 1998]
Полуостров Таймыр и море Лаптева	~ 10 (измерялось 7 конгенов ПХБ)	[АМАР, 1998]
Тункинская долина	57.75 (11.03-83.33)	Наст. иссл.
Тракт Иркутск-Баяндай	107.90 (23.00-380.00)	Наст. иссл.
Тракт Иркутск-Слюдянка	120.70 (9.20-480.00)	Наст. иссл.
Тракт Муруй-Жигалово	34.44 (20.00-60.00)	Наст. иссл.
Тракт Иркутск-Голоустное	46.70 (20.00-80.00)	Наст. иссл.
Тракт Иркутск-Листвянка	139.00 (23.00-1096.00)	Наст. иссл.
Города Иркутской области	186.41 (30.60-490.90)	Наст. иссл.

Исследования прибрежных почв озера Байкал подтвердили существование самой проблемной зоны – южной части озера Байкал в районе г. Байкальск и 150 километровой зоне его максимального воздушного влияния вдоль южного и юго-восточного побережья Байкала. Эмиссия ПХБ, вероятно, осуществляется через крупные печи сжигания и оседает на склонах Хамар-Дабана. Концентрации ПХБ здесь достигают 90 нг/см² и являются максимальными для прибрежных зон Байкала. Даже концентрации, найденные по оси «ангарской воздушной трубы», оказались в два-три раза меньшими, чем локальный воздушный перенос из района г. Байкальск. Также было найдено, что хребет Хамар-Дабан не является непреодолимой преградой для межрегионального переноса, и часть ПХБ вместе с воздушными массами поступает через низкие перевалы в долину р. Темник и, вероятно, далее по направлению северо-западного переноса.

Другой проблемной зоной является зона плавного роста концентраций ПХБ к разрезу м. Кабаний - м. Елохин с максимальными уровнями ПХБ 49 и 25 нг/см², соответственно. В этом районе расположен некий источник эмиссии ПХБ, что также подтверждается и изменением конгенового состава токсикантов.

Найдены интересные закономерности высотного распределения индивидуальных соединений ПХБ. Оказалось, что западное побережье Байкала более соответствует классической теории распределения СОЗов по высоте, в то время, как восточное и особенно Хамар-Дабан испытывают сильное «вымывающее» влияние большого количества осадков,

образующихся в результате насыщения водой воздушных масс западного переноса над Байкалом и последующего ее выпадения на восточном побережье. Концентрации остальных частей прибрежных почв Байкала колебались в диапазоне от 4 до 20 нг/см².

Найденные на восточном побережье более высокие (сравнительно с западным побережьем Байкала) концентрации СОЗ требуют выяснения причин такого различия. Является ли такое повышение концентраций следствием растущей техногенной нагрузки на озеро или причина кроется в особенностях перераспределения токсикантов внутри экосистемы.

Сравнивая результаты 1997г. и настоящего исследования, существенных различий в концентрациях ПХБ найдено не было. Имеющиеся различия в конгенерном составе могут быть следствием использования различных методов определения. Общая же тенденция – уменьшения со временем процентного содержания низкохлорированных ПХБ в зонах максимального загрязнения может свидетельствовать о том, что в настоящее время идет перераспределение составов ПХБ в почвах под воздействием климатических факторов.

Работы выполнены при поддержке грантов INTAS 2000-00140, РФФИ №04-05-64870, №07-05-00697, №10-05-00663, №10-05-93173, Интеграционных проектов № 53 и 4.16.

Литература

Буччини Д. Стойкие органические загрязнители (СОЗ): последние события на межправительственном форуме по безопасности химических веществ (IFCS) // Материалы субрегионального совещания по выявлению и оценке выбросов стойких органических загрязнителей (СОЗ). – М.: Центр международных проектов, 1998. С. 29-37.

Мамонтов А.А. Полихлорированные дибензо-пара-диоксины и родственные соединения в экосистеме озера Байкал. – М.: Академия наук о Земле, 2001. – 68 с.

Мамонтова Е.А. Гигиеническая оценка загрязнения диоксинами и родственными соединениями окружающей среды Иркутской области. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. – 141 с.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) в Байкальском регионе: источники, дальний перенос и оценка риска (результаты гранта INTAS 2000-00140) / Отв. Ред М.И. Кузьмин. – Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2005. – 52 с.

Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспективы и перспективы. – М.: Наука, 1993. – 272 с.

AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. 1998. – 859 p.

Blais J.M., Froese K.L., Schindler D.W., Muir D.C.G. Assessment of PCB in snow and lake sediments following a major release from the Alberta special waste treatmentcentre near Swan hills, Alberta, Canada // Organohalogen Compounds. 1998. V. 39. P. 189-192.

Enge E.K., Heimstad E.S. and Kallenborn R. Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in snow samples in northern Norway // Organohalogen Compounds. 1998. V. 39. P. 435-438.

Iwata H., Tanabe S., Ueda K., Tatsukawa R. Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soil from the Lake Baikal Region, Russia // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 29, № 3. P. 792-801.

Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S. Tracing the Sources of PCDD/Fs and PCBs to Lake Baikal // Environ. Sci. & Technol. 2000. V. 34. № 5. P. 741-747.

Norstrom R.J. Chlorinated hydrocarbon contaminants in the Arctic marine environment // Organohalogen Compounds. 1994. V. 20. P. 541-545.

Strachan W.M.J., Teixeira C.F., Williamson M., Harner T., Bidleman T.F., Kylin H. Concentrations and trends of organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic Ocean (1996) // Organohalogen Compounds. 1998. V. 39. P. 407-410.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ МАКРО- И МИКРОКОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОЗ. БАЙКАЛ. СООБЩЕНИЕ 1.

Тарасова Е.Н., Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А., Кузьмин М.И.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск. e-mail: tarasova@jgc.irk.ru

Органическая геохимия имеет большое фундаментальное значение как наука, занимающаяся проблемами возникновения и химической эволюции живой материи на Земле и других планетах. Изучение превращений и распределения соединений углерода в современных условиях, а также в современных и древних осадочных отложениях быстро прогрессирует, стимулированное к развитию такими важными проблемами, как исследования залежей ископаемого топлива, изучение загрязнений и примесей, проблема происхождения жизни и анализ пород с поверхности других планет. Благодаря достижениям в методах разделения и анализа органического вещества (газовая хроматография и масс-спектрометрия) стала возможной работа с очень сложными смесями органических веществ, содержащихся в большинстве пород. Тем не менее, исследование характеристики органического вещества по элементному составу наряду с информацией индивидуальных компонентов остается актуальной. Создано множество моделей, учитывающих внешнюю и внутреннюю биогенную нагрузку для оценки состояния водных экосистем, полную сводку которых можно найти в монографиях Б. Хандерсона-Селлерса [1987], С.Э. Йоргенса [1985]. Ф. Олсон [Olson, 1963] впервые показал, что устойчивость почвенных экосистем зависит от стабильности гумусовых веществ. По аналогии с почвами показатель Олсона для водных экосистем был успешно применен Секи Хумитаки [1986]. Центральной и по-прежнему спорной в исследовании продуктивности почвенных и водных экосистем остается проблема лимитирования планктонных организмов [Vollenweider, Dillon, 1974; Hecky, Kilham, 1988; Kilham, 1990]. Новым направлением в проблеме сохранения природных экосистем стало исследование зависимости содержания стойких органических загрязнителей от трофности водоемов [Lee, Kuom, 1999].

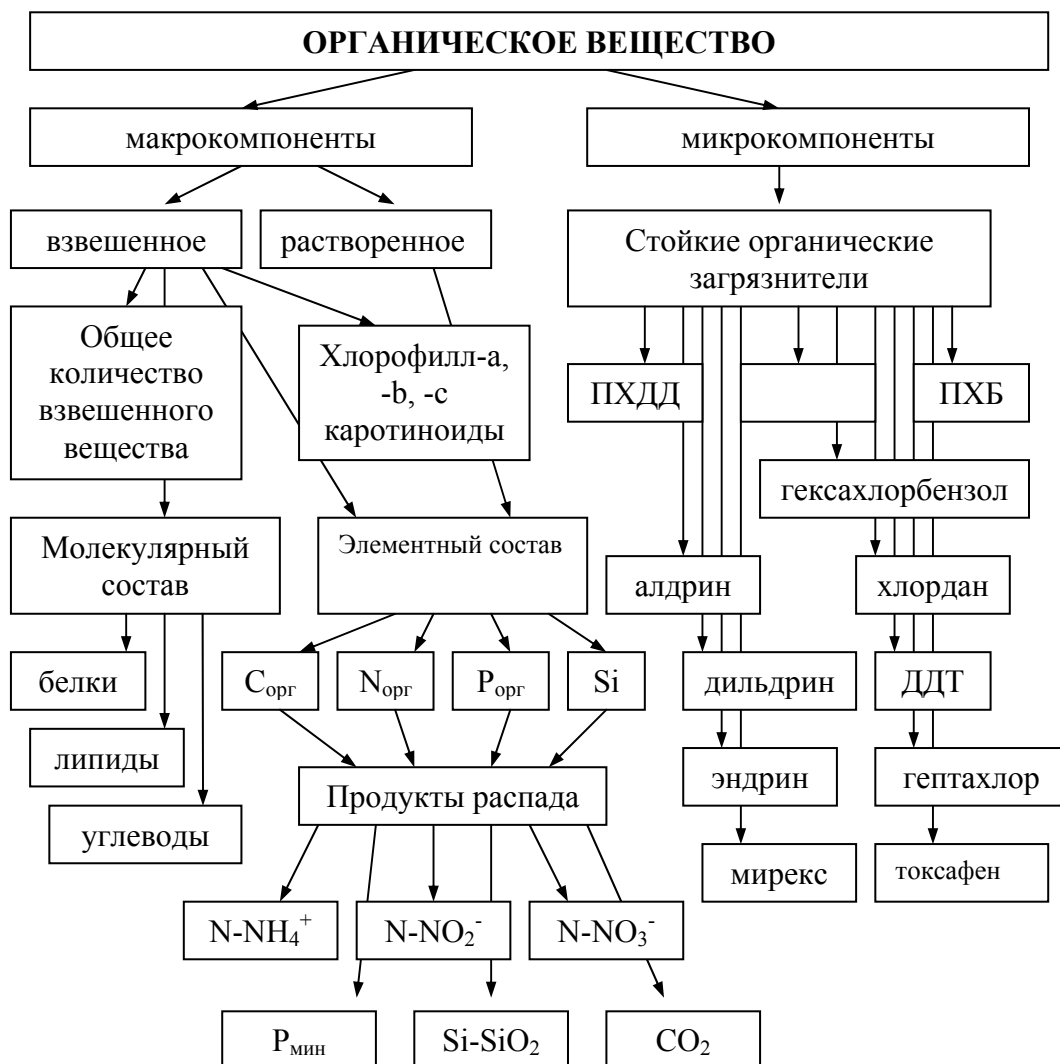
Нами при рассмотрении биогеохимии органического вещества в пелагиали оз. Байкал учитываются суммарные потоки веществ: организмы – растворенное органическое вещество – взвешенное органическое вещество – осажденное органическое вещество. Создание лаборатории по исследованию стойких органических загрязнителей и усиление аналитической базы исследования органических веществ, которые стали возможными благодаря грантам ИНТАС 2000-00140 и фонда Д. и К. МакАртуров, позволили, наряду с органическим веществом природного происхождения, на современном уровне исследовать и органическое вещество техногенного происхождения.

Коллектив на протяжении многих лет проводит теоретические и экспериментальные исследования биогеохимических циклов органического вещества в оз. Байкал [Тарасова, 1975; Тарасова, Мещерякова, 1992; Мамонтов, 2001; Мамонтова, 2001; Mamontov et al., 2000]. Изучение органического вещества в оз. Байкал авторами начато в 1965 г. под руководством пионера в исследовании отечественной органической гидрохимии известного в мире ученого Б.А. Скопинцева – ученика А.П. Виноградова [Тарасова, 1975].

Проводятся исследования состава, преобразования, изменчивости, биогеохимического круговорота органического вещества в указанных экосистемах. При рассмотрении этих вопросов авторы базируются на оценке степени общей сбалансированности системы (продуцирование органического вещества – поступление на дно – захоронение), выяснении закономерностей вертикального распределения различных форм органического вещества (растворенного, взвешенного, донных осадков), исследовании взаимосвязи органического вещества с некоторыми факторами окружающей среды и, наконец, в установлении направленности преобразования органического вещества в системе «атмосфера - почва Байкальского региона - вода Байкала и его притоков - планктон - взвесь - донные осадки». Материалы, полученные во время настоящих работ авторами, сравниваются с данными за

50-е годы по количественному определению в атмосферных осадках, почве, притоках озера, биоте и донных отложениях углерода, азота, фосфора, хлорофилла-а, каротиноидов, белково- и углеводоподобных соединений.

Исследования органического вещества проводятся по следующей схеме:



Большое внимание уделено биоаккумуляции стойких органических загрязнителей – хлорорганических соединений – по пищевой цепи и взаимосвязи полихлорированных бифенилов (ПХБ) в планктоне и биогенных веществ в воде оз. Байкал для оценки прогноза состояния экосистемы озера [Полихлорированные бифенилы..., 2005]. Кроме того, установив уровни ПХБ и хлорорганических пестицидов в окружающей среде Байкала и его региона, проводится оценка риска здоровью как экосистемы озера Байкал, так и людей, проживающих в данной местности, что подробно будет отражено в сообщении 2.

Кратко можно выделить ряд результатов, которые найдут отражение в настоящем сообщении.

– Получены данные по содержанию, пространственному и вертикальному распределению и сезонному изменению хлорофилла-а, кремния, общего количества взвешенных веществ, органических форм углерода, азота и фосфора во взвеси и в растворенном состоянии в водах оз. Байкал с 1965г. [Тарасова, 1975; Тарасова и Мещерякова, 1992].

– Определены аллохтонные источники органического вещества и биогенных элементов во взвешенном и растворенном состоянии – притоки и атмосферные осадки (снег) [Tarasova et al., 2003, 2005; Тарасова и др., 1988, 2003].

– В водах Байкала и его источниках определено общее количество взвешенного материала, изучено горизонтальное и вертикальное распределение и сезонные изменения его содержания [Тарасова и др., 1993; Тарасова, 1998; Tarasova et al., 2003].

– В доминирующих формах весеннего фитопланктона определено содержание элементного состава органического вещества; экспериментально в лабораторных, близких к природным условиям, изучены закономерности трансформации углерода, азота, фосфора, белково- и углеводоподобных веществ [Тарасова, 1975, 1998].

– Рассмотрен качественный состав органического вещества в системе «атмосферные осадки - притоки озера - вода Байкала - взвесь - поверхностный слой донных отложений» [Tarasova et al., 1999, 2003, 2005]. Элемент новизны подобных исследований состоит в том, что исследователями Байкала до сих пор в донных отложениях по аналогии с океаном и морями проводятся определения только углерода и азота, в Байкале же важно определение и фосфора, который, как показали наши исследования [Тарасова, 1998], в отличие от морей, является лимитирующим компонентом в развитии планктонных организмов.

– Основными источниками поступления биогенных элементов в воды Байкала являются атмосфера и речной приток, из которого на долю р. Селенги приходится 40-70 %. Сток из озера осуществляется, в основном, с водами р. Ангары.

– внешний приход биогенных элементов озеро за исследуемый период составлял по азоту – 0.832, по фосфору – 0.076 г/м² в год, включая поток из атмосферы – 0.23 и 0.1 кг/км² в год соответственно.

– В озере аккумулируется от 50 до 70 % поступивших биогенных элементов. Накопление фосфора в донные отложения из внешнего поступления составляет 0.038 г/м² в год.

– Внутренняя нагрузка фосфора, рассчитанная по разности между седиментацией и аккумуляцией в водном теле при практически постоянном среднегодовом его содержании в воде озера и поступлении его с притоками, составила в год 0.047 г/м². При этом условно допускаем, что распределение фосфора в течение года по акватории озера равномерное.

– Для поддержания в озере современного уровня продуцирования органического вещества годовой приток фосфора в водную массу озера с водосбора составляет 1.9 %, из донных отложений – 2.4 %. Основным источником фосфора для поддержания наблюдающихся продукционных процессов является экскреция этого элемента зоопланктоном – до 60 %.

– Выявлена зависимость хлорофилла-а от содержания биогенных элементов в водах открытого Байкала [Tarasova et al., 1997, 1998, 1999, 2003], высказана гипотеза прогнозирования состояния водных систем с точки зрения их загрязнения и эвтрофирования.

– Продолжение и развитие этих исследований в плане изучения зависимости между указанными компонентами и количеством полихлорированных бифенилов в планктоне позволило авторам проекта дать рекомендации к прогнозу устойчивости экосистемы озера.

– Впервые авторами проведены исследования зависимости органического вещества вод озера и его притоков от элементного состава органического вещества в почвах его бассейна.

Таким образом, исследования по распределению, составу, преобразованию, сезонной и годовой изменчивости, балансу и биогеохимическому круговороту органического вещества в пелагиали Байкала на стадии седиментогенеза и раннего диагенеза представляет как самостоятельный научный интерес, так и служит ключом к пониманию сегодняшнего состояния и динамики экосистемы Байкала.

Выполненные исследования поддержаны грантами РФФИ № 04-05-64870, № 07-05-00697, № 10-05-00663 и грантом INTAS 2000-00140.

Литература

- Мамонтов А.А. Полихлорированные дибензо-пара-диоксины и родственные соединения в экосистеме озера Байкал. – М.: Академия наук о Земле, 2001. – 68 с.
- Мамонтова Е.А. Гигиеническая оценка загрязнения диоксинами и родственными соединениями окружающей среды Иркутской области. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. – 141 с.
- Полихлорированные бифенилы (ПХБ) в Байкальском регионе: источники, дальний перенос и оценка риска (результаты гранта ИНТАС № 2000-00140. / Отв. ред. М.И. Кузьмин. – Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2005. – 52 с.
- Секи Хумитакэ Органические вещества в водных экосистемах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 199 с.
- Тарасова Е.Н. Компоненты трофического статуса в водах озер Байкал, Хубсугул и Телецкое // Сибирский экологический журнал. 1998. № 5. С. 383-390.
- Тарасова Е.Н. Органическое вещество вод Южного Байкала. – Новосибирск: Наука, 1975. – 147 с.
- Тарасова Е.Н., Матвеев А.А., Шимараев М.Н. и др. Роль отдельных источников в поступлении химических веществ в озеро Байкал // Состояние и перспективы развития методологических основ химического и биологического мониторинга поверхностных вод суши. Ростов-на-Дону. 1988. – С. 87.
- Тарасова Е.Н., Мещерякова А.И. Современное состояние гидрохимического режима оз. Байкал. – Новосибирск: Наука, 1992. – 150 с.
- Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А. Гидрохимические исследования в озере Байкал в прошлом и настоящем // В сб.: Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация, качество воды. – Минск, 2003 г. – С. 214-217.
- Йоргенсен С.Э. Управление озерными системами. – М.: Агропромиздат, 1985. – 160 с.
- Хандерсон-Селлерс Б. Инженерная лимнология. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 335 с.
- Dillon P. I. The phosphorus budget of Cameron Lake, Ontario: the importance of flushing rate to the degree of eutrophy in lake // *Limnol. Oceanogr.* 1975. № 20. P. 28-39.
- Hecky R.E., Kilham P. Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effects of enrichment. // *Limnol. Oceanogr.* – 1988. № 33 (4, part 2). P. 796-822.
- Kilham S.S. Relationship of Phytoplankton and Nutrients to Stoichiometric Measures. / *Large Lakes. Ecological Structure and Function.* Eds. Max M. Tilzer, Colette Serruya. – Springer-Verlag, 1990. – P. 403-413.
- Lee Chon-Lin and Kuo Li-Jung Quantification of the dissolved organic matter effect on the sorption of hydrophobic organic pollutant: application of an overall mechanistic sorption model // *Chemosphere.* 1999. V.38, No.4. P.807-821.
- Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S. Tracing the Sources of PCDD/Fs and PCBs to Lake Baikal // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34, № 5. P. 741-747
- Olson F.S. Energy storage and the balance of producers and decomposers in ecological systems // *Ecology.* 1963. V. 44. P. 322-329
- Tarasova E.A., Mamontov A.A., Mamontova E.A. Pollution and eutrophication in Lake Baikal // *Journal of Lake Science.* 1999. V. 10. P. 165-178.
- Tarasova E.N., Mamontov A.A., Mamontova E.A. Anthropogenic impact of the Lake Baikal ecosystem // In.: *Ecological Chemistry. Latest advances.* – Chisinau, Moldova: Tipografia Academiei de Stiinte din Moldova, 2005. P. 254-263.
- Tarasova E.N., Kuzmin M.I., Gvozdkov A.N., Mamontova E.A., Mamontov A.A., Khomutova M.U. and Chernyaeva G.P. The Suspended and Dissolved Forms of Carbon, Nitrogen and Phosphorus in Lakes Baikal and Hovsgol (Snow-Tributaries-Water-Sediments) // «Long Continental Records from Lake Baikal» Ed. K.Kashiwaya, Springer-Verlag, 2003. P. 329-347.
- Vollenweider R. A., Dillon P.I. The application of the phosphorus loading concept foreutrophication research // *Nat. Res. Counc. (Canada).* 1974. № 113690.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ МАКРО и МИКРО КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА в оз. БАЙКАЛ. Сообщение 2.

Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Кузьмин М.И.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: ice_baikal@mail.ru

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) – это группа особо опасных соединений, включающих полихлорированные дибензо-пара-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), хлорорганические пестициды (ДДТ, ГХЦГ, хлорданы, ГХБ, алдрин и др.), полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ) и др. Для соединений этой группы характерны высокая устойчивость в окружающей среде, накопление по пищевой цепи, токсичность для человека и других живых организмов. СОЗ способны переноситься на большие расстояния от места их образования или применения. СОЗ подпадают под действие нескольких международных соглашений, подписанных Россией, таких, как Стокгольмская конвенция по СОЗ, Базельская конвенция, Орхузский протокол по дальнему трансграничному воздушному переносу (CLRTAP).

Обнаруженная обратная корреляция между зимним содержанием азота и весенней концентрацией хлорофилла-а в водах открытого Байкала в 1987-1988 гг. позволили сделать вывод о нахождении токсикантов в водах озера [Тарасова, Мещерякова, 1992; Tarasova et al., 1997]. Именно это явление и послужило началом к изучению стойких органических загрязнителей – полихлорированных дибензо-пара-диоксинов (ПХДД), дибензофуранов (ПХДФ) и бифенилов (ПХБ) в биоте озера и почве бассейна озера.

Первые данные о содержании диоксинов и родственных соединений (ПХДД/Ф и ПХБ) в биоте оз. Байкал получены в 1988-90 гг. в результате российско-американского сотрудничества [Schecter et al., 1992]. С 1989 г. исследования ПХДД/Ф и ПХБ в оз. Байкал проводятся под руководством академика Г.И. Галазия и академика М.И. Кузьмина в составе Байкальского экологического музея, Отдела экологических исследований Прибайкалья, а затем Института геохимии СО РАН вместе с НПО «Тайфун», а с 1995 года с учеными из Германии, Финляндии, Швеции [Тарасова и др., 1997; Tarasova et al., 1997; Mamontova et al., 1997; Мамонтов и др., 1998; Mamontov et al., 1998; Tarasova et al., 1999; Мамонтова и др., 2000; Mamontov et al., 2000; Мамонтов, 2001; Мамонтова, 2001; Мамонтова и др., 2001; Кузьмин и др., 2003; Мамонтова и др., 2003; Полихлорированные бифенилы..., 2005 и др.].

Известно, что в результате работы целлюлозно-бумажных предприятий с хлорным отбеливанием образуются, как побочные продукты, диоксины и фураны (ПХДД, ПХДФ) [Tarasova et al., 1999]. Конгенерный состав ПХДД/Ф в сточных водах Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) показал значительное сходство с конгенерным составом ПХДД/Ф в донных отложениях, зоопланктоне, отловленном вблизи от БЦБК. Весомый вклад вносят и инсенинаторные установки комбината. По данным ИГМУ сточными водами БЦБК за 30 лет работы в Байкал поступило 2597 г (ТЕQ) ПХДД/Ф [Государственный доклад областного комитета по охране природы, 1997], что сравнимо с выбросом в окружающую среду в Севезо (Италия) в 1976 г., приведшем к эвакуации людей с загрязненной территории и проведением дорогостоящих мероприятий по ликвидации последствий и мониторингу, которые ведутся до сих пор.

Уровни эквивалентов токсичности (ТЕQ) ПХДД/Ф в донных отложениях, отобранных с глубоководных обитаемых аппаратов МИР в южной котловине оз. Байкал около БЦБК в 2010 году [Кузьмин и др., 2011], находились в тех же пределах, что и в 1997 году [Грошева и Сурнина, 1998] Это говорит о высокой стабильности данных соединений и сохранении прежней ситуации с загрязнением диоксинами и родственными соединениями экосистемы Байкала, что и в 1990-х гг.

ТЕQ диоксинов в донных отложениях около БЦБК выше, чем в дельте р. Селенги и в донных отложениях Северного Байкала [Мамонтов, 2001]. Наибольшие концентрации

ПХДД/Ф и ПХБ, превышающие ПДК, в рыбах (голомянках) оз. Байкал также обнаружены в южной котловине. При этом концентрации ПХДД/Ф в рыбах возле БЦБК в конце 1990 и 2000-х годах [Mamontov et al., 1997; Мамонтов, 2001; Мамонтова и др., 2009; Kuzmin et al., 2009] сравнима с уровнями в рыбах в конце 1980-х [Schecter et al., 1992]. Концентрации ПХДД/Ф и ПХБ выше ПДК для пищевых продуктов, используемых для питания детей, также обнаружены в ценных промысловых видах рыб, например, в сигах [Kuzmin et al., 2009].

Байкальская нерпа является вершиной пищевой цепи в озере Байкал, поэтому концентрации ПХДД/Ф и ПХБ в тканях нерпы могут служить показателем загрязнения экосистемы Байкала. Получены высокие величины концентраций ПХДД/Ф в организме взрослых нерп, сравнимые с уровнями в кольчатых тюленях Балтийского моря [Тарасова и др., 1997; Tarasova et al., 1997; Mamontov et al., 1997]. Сравнение концентраций ПХБ в жире нерпы с действующими и недействующими концентрациями [АМАР, 1998] позволяет предположить наличие проявлений неблагоприятных эффектов у детенышей нерпы, нарушение иммунной и репродуктивной систем организма. По мнению исследователей из Японии [Nakata et al., 1995] повышенные концентрации хлорорганических соединений в организме нерп стали причиной снижения иммунитета, что вызвало эпидемию среди нерп и массовую гибель нерп от чумки плотоядных в 1987-88 гг.

Кроме того, местное население традиционно использует в пищу рыбу и, особенно, мясо и жир нерпы. Топленый жир нерпы используется в качестве добавки в пищу в течение всего года. Известно, что потребление мяса и жира водных млекопитающих при высоких концентрациях диоксинов и родственных соединений в них может приводить к повышенному воздействию на здоровье населения (например, население Фарерских островов, которое использует в пищу мясо и жир обыкновенных гринд, морских птиц и рыбу, в которых обнаруживаются высокие концентрации СОЗ и ртути) [Fangstrom et al., 2004].

Уровни ПХБ и ПХДД/Ф в грудном молоке жительниц пос. Онгурен, расположенном в труднодоступной местности на западном берегу Байкала, сравнимы с подобной когортой на Фарерских островах, где также используют в пищу морских млекопитающих [Fangstrom et al., 2004] и также с концентрациями, найденными у жительниц г. Серпухова, работавших на трансформаторном заводе, где в производстве использовался Совол (техническая смесь ПХБ) в начале 1992х годов [Плескачевская и Бобовникова, 1992]. Эта группа характеризуется высокими концентрациями ПХБ и ТЕQ ПХДД/Ф. Большой вклад в суммарный эквивалент токсичности диоксинов и родственных соединений вносят 2,3,7,8-ТХДД и 1,2,3,7,8-ПнХДД, по сравнению с другими группами, что характерно также для конгенерного состава, найденного в байкальских нерпах [Mamontov et al., 1997].

Индекс опасности возникновения неканцерогенных заболеваний у человека при потреблении только 10 г в неделю жира детенышей байкальской нерпы превышает 1 для всех органов и систем мишеней (ЦНС, эндокринной, иммунной, репродуктивной систем, печени и др.), т.е. возможны нарушения со стороны перечисленных органов и систем организма. Канцерогенный риск при данных условиях будет достигать $5,4 \times 10^{-5}$, что соответствует 54 дополнительным случаям рака среди 1 млн. населения и превышает приемлемый уровень риска (1×10^{-6}).

Таким образом, полученные уровни СОЗ в оз. Байкал могут оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье, как его обитателей, так и людей, проживающих на его берегах и использующих в пищу рыбу и жир нерпы.

Исследования проведены в рамках международного сотрудничества с Университетом г. Байройта (Германия), с Институтом исследования Балтийского моря в Университете Росток, (Германия), с лабораторией ERGO, Гамбург (Германия), с Норвежским Институтом исследования атмосферы (Норвегия), с Институтом программных систем РАН (Россия), при финансовой поддержке грантов РФФИ, INTAS, фонда МакАртуров.

Выполненные исследования поддержаны грантами РФФИ № 04-05-64870, № 07-05-00697, № 10-05-00663 и INTAS 2000-00140.

Литература

Государственный доклад «Экологическая обстановка в Иркутской области в 1996 году» Иркутского областного комитета по охране окружающей среды и природных ресурсов Минприроды РФ. – Иркутск, 1997. – 225 с.

Грошева Е.И., Сурнина Н.Н. Полихлорированные углеводороды в экосистеме озера Байкал // Экология. 1998. № 4. С. 324-326.

Кузьмин М.И., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Черняев Е., Амирова З. Диоксины в донных отложениях Южного Байкала, отобранных на подводных аппаратах «Мир 2» // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011». – Архангельск: Северный федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2011. – С. 156

Кузьмин М.И., Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Хомутова М.Ю. Эколого-гигиенические аспекты загрязнения диоксинами и родственными соединениями окружающей среды Байкальского региона (в системе снег-почва-биота-человек): проблемы и пути решения // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2003. № 2. С. 42-45.

Мамонтов А.А. Полихлорированные дибензо-пара-диоксины и родственные соединения в экосистеме озера Байкал. – М.: Академия наук о Земле, 2001. – 68с.

Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Галазий Г.И. Диоксиновая ситуация в Байкале и проблема сохранения его уникального биоразнообразия // Проблемы сохранения биоразнообразия. – Новосибирск, 1998. С. 54-58.

Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н. Источники, уровни, распределение и оценка риска полихлорированных дибензо-пара-диоксинов, дибензофуранов и бифенилов в Байкальском регионе // В сб.: Диоксины – супертоксианты XXI века. Озеро Байкал. Регионы России. – М.: ВИНТИ, 2001. № 6. С. 54-165.

Мамонтова Е.А. Гигиеническая оценка загрязнения диоксинами и родственными соединениями окружающей среды Иркутской области. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. – 141 с

Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А., Тарасова Е.Н., Чувашев Ю.А. Загрязнение ПХБ снегового покрова Иркутской области // География и природные ресурсы. 2001. № 3. С. 133-136.

Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А. Биоиндикация загрязнения хлорорганическими соединениями почв (на примере Прибайкалья) // Агрохимия. 2009. № 5. С. 62-68.

Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Маклахлан М.С., Литвинцев А.Н.. Полихлорированные дибензо-п-диоксины, дибензофураны и бифенилы в продуктах питания в Иркутской области: концентрации, суточная доза и канцерогенный риск // Экологическая химия. 2003. № 12(1). С. 47-56.

Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А., Тарасова Е.Н. Загрязнение диоксинами и родственными соединениями окружающей среды Иркутской области (гигиенические аспекты проблемы). Методическое пособие. – Иркутск: изд-во ин-та географии СО РАН, 2000. – 48 с.

Плескачевская Г.А., Бобовникова Ц.И. Гигиеническая оценка загрязнения хлорированными бифенилами окружающей среды в Серпухове // Гигиена и санитария. 1992. № 7-8. С. 16-19

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) в Байкальском регионе: источники, дальний перенос и оценка риска (результаты гранта ИНТАС № 2000-00140. / Отв. ред. М.И. Кузьмин. – Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2005. – 52 с.

Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Пастухов М.В. Уровень содержания диоксинов и фуранов в Байкальской нерпе // ДАН. 1997. Т. 354. № 5. С. 713-718.

Тарасова Е.Н., Мещерякова А.И. Современное состояние гидрохимического режима оз. Байкал. – Новосибирск: Наука, 1992. – 150 с.

AMAP, 1998. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. 1998. – 859 p.

Fängström B., Strid A., Athanassiadis I., Grandjean P., Weihe P., Bergman Å. A retrospective time trend study of PBDEs and PCBs in human milk from the Faroe Islands // *Organohalogen Compound*. 2004. V. 66. P. 2829-2833.

Kuzmin M.I., Mamontova E.A., Tarasova E.N., Mamontov A.M., Khomutova M.Iu. PCBs and OCPs in fish from Lake Baikal, delta of the Lena River and Baunt lakes, Russia // *Organohalogen Compounds*. 2009. V. 71. P. 1766-1771.

Mamontov, A.A. Mamontova E.A., Tarasova E.N. and McLachlan M.S.. PCDD/Fs in soil and sediment from the Baikal region // *Organohalogen Compounds*. 1998. V. 39. P. 327-330.

Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N. and McLachlan M.S. Levels PCDD/Fs in omul from Lake Baikal // *Organohalogen Compounds*. 1998. V. 39. P. 323-326.

Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., Pastuhov M.B., Lutz H., McLachlan M.S. Dynamics of PCDDs and PCDFs in the pelagic food web of Lake Baikal // *Organohalogen compounds*. 1997. V. 32. P. 272-277.

Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S and Anoshko P.N. Assessment of PCDD, PCDF and PCB pollution in Lake Baikal using two species of sculpins: *Comephorus baicalensis* and *Comephorus dybowskii* // *Organohalogen compounds*. 1998. V. 39. P. 319-322.

Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S. Tracing the Sources of PCDD/Fs and PCBs to Lake Baikal // *Environ. Sci. & Technol*. 2000. V. 34, № 5. P. 741-747.

Mamontova E.A., Mamontov A.A., Matorova N.I., Tarasova E.N., Chuvashhev U.A. PCB in snow of the Baikal region // *Organohalogen compounds*. 1997. V. 32. P. 72-75.

Mamontova E.A., Mamontov A.A., Tarasova E.N. and McLachlan M.S.. PCDDs, PCDFs and PCBs in food from the Irkutsk Oblast, Russia // *Organohalogen compounds*. 1998. V. 38. P. 135-139.

Mamontova E.A., Mamontov A.A., Tarasova E.N., Kolesnikov S.I., Furst P., Papke O., Ryan J.J., McLachlan M.S. PCDD/Fs in human milk and blood samples from a contaminated region near Lake Baikal // *Organohalogen compounds*. 1999. V. 44. P. 37-40.

Nakata H., Tanabe S., Tatsukawa R., Amano M., Miyazaki N., Petrov E.A. Persistent organochlorine residues and their accumulation kinetics in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from Lake Baikal, Russia // *Environ. Sci. Technol*. 1995. V. 29, № 11. P. 2877-2885.

Schechter A., Furst P., Furst C., Grachev M., Beim A., Koptug V. Levels of dioxins, dibenzofurans and selected other chlorinated organic compounds in food from Russia. // *Chemosphere*. 1992. V. 25, № 12. P. 2009-2015.

Tarasova E.N., Mamontov A.A., Mamontova E.A., Galazy G.I.. Correlation of PCB concentration with component content of trophic status in Lake Baikal. // *Organohalogen compounds*. 1997. V. 32. P. 263-267.

Tarasova E.A., Mamontov A.A., Mamontova E.A. Pollution and eutrophication in Lake Baikal // *Journal of Lake Science*. 1999. V. 10. P. 165-178.

Tarasova E.N., Mamontov A.A., Mamontova E.A. Klasmeier, J., McLachlan M.S.. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in Baikal seal // *Chemosphere*. 1997. V. 34, No. 11. P. 2419-2427.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ И В ВОЗДУХЕ ПОМЕЩЕНИЙ В ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: elenam@igc.irk.ru

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) (хлорорганические пестициды (ХОП, в т.ч. ДДТ, ГХЦГ, хлорданы), гексахлорбензол (ГХБ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), полихлорированные дибензо-пара-диоксины и дибензофураны (ПХДД/Ф) и др.) обладают сходными физико-химическими свойствами и способны длительно сохраняться в окружающей среде и переноситься на значительные расстояния, накапливаться по пищевой цепи и оказывать неблагоприятные воздействия на живые организмы [Майстренко и др., 1996; АМАР, 1998].

Цель настоящего исследования: определить уровень загрязнения СОЗ атмосферного воздуха в отдельных населенных пунктах на территории Иркутской области в 2008-2011 гг., а также оценить степень загрязненности СОЗ воздуха внутри помещений. Для выполнения поставленной задачи был использован метод пассивного пробоотбора атмосферного воздуха [Shoeib, Harner, 2002]. В качестве сорбирующей среды использованы диски из полиуретановой пены. Диски устанавливались в сферических пассивных воздушных пробоотборниках (ПВП), чтобы защитить их от значительного ветрового воздействия [Shoeib, Harner, 2002]. Метод подготовки дисков, их хранение и процедура пробоподготовки использованных дисков подробно описана в [Мамонтова и др., 2012; Mamontova et al., 2009]. В пробах определяли 28 конгенов ПХБ, *p,p'*-ДДТ, *p,p'*-ДДД, *p,p'*-ДДЭ, α - и γ -ГХЦГ, ГХБ, ПБДЭ. Анализ проводился с использованием газового хроматографа HP 5890 series II с электрозахватным детектором. При расчетах концентрации СОЗ в воздухе принималось, что скорость пробоотбора ПВП составляла 3.5 м³ в день [Shoeib, Harner, 2002].

ПВП были установлены на периоды по 2 месяца летом 2008 и зимой 2008-2009 в гг. Иркутск, Ангарск, Усолье-Сибирское, Байкальск, Братск, пос. Листвянка, Хужир, Балаганск, Голоустное и в Шелеховском районе, а также с лета или осени 2010 по осень 2011 с периодичностью в 2 месяца в тех же районах, за исключением г. Братска и пос. Балаганск. Для исследования СОЗ в воздухе внутри помещений четыре ПВП были установлены в лабораториях в ИГХ СО РАН, в том числе один в чистых комнатах и пять ПВП – в квартире в доме постройки начала 1980-х гг.

Концентрации ПХБ, ДДТ, ГХЦГ, хлорданов и ГХБ в атмосферном воздухе на территории Иркутской области в 2008-2011 гг. соответствуют величинам, полученным в рамках глобального исследования атмосферного воздуха методом пассивного пробоотбора (GAPS-study) [Poza et al., 2006]. Следует отметить, что средние концентрации ПХБ и ДДТ в 2010-2011 гг. были ниже, чем в 2008-2009 гг. Хотя в отдельные периоды 2010-2011 гг. суммарные концентрации ПХБ и ДДТ превышали найденные в 2009 г. Например, в г. Байкальске суммы 6 индикаторных ПХБ и ДДТ и его метаболитов летом 2009 г. составляли 115 и 33 пг/м³, а в июле-сентябре 2010 г – 220 и 42 пг/м³, соответственно. Концентрации исследованных СОЗ в атмосферном воздухе в Иркутске, Ангарске, Усолье-Сибирском и Байкальске за весь период исследования 2008-2011 гг. были значительно ниже найденных в конце 1980х гг. [Сурнина и др., 1991].

Распределение СОЗ в атмосферном воздухе Иркутской области крайне неравномерно и может быть связано с влиянием в большей степени первичных (промышленных предприятий) и в меньшей степени – вторичных (например, почвы, накопившие высокие концентрации за предыдущее время) источников эмиссии. Наибольшие уровни СОЗ в атмосферном воздухе характерны для промышленных городов с развитой химической промышленностью (Усолье-Сибирское и Братск), а также в некоторых малых населенных пунктах (например в пос. Хужир, Малое Голоустное и др.). Концентрации СОЗ снижаются по мере удаления от источников их эмиссии.

Распределение СОЗ и их состав в атмосферном воздухе по сезонам года различается как для отдельных групп СОЗ, так и для разных мест пробоотбора (рис. 1). Наибольшие концентрации ДДТ и его метаболитов и ПХБ найдены в теплое время года. Для ГХЦГ и особенно ГХБ сезонность в распределении в атмосферном воздухе населенных пунктов менее выражена. Среди исследованных населенных пунктов Иркутской области сезонность в распределении СОЗ наиболее ярко выражена в Иркутске. Минимальные концентрации СОЗ в воздухе Иркутска найдены в ноябре-марте, максимальные – в мае-июле. В других населенных пунктах отмечаются дополнительные пики концентраций в течение года. Например, в Ангарске и в Шелеховском районе отмечалось повышение уровней ПХБ в сентябре-ноябре 2010 года, в Байкальске – ГХБ и ГХЦГ в ноябре-январе 2011 г. (рис. 1). Повышение концентраций отдельных СОЗ может быть связано с локальным поступлением их соединений в окружающую среду исследованных территорий. В целом, содержание и относительный состав ПХБ и хлорорганических пестицидов в атмосферном воздухе зависит от природных факторов (температурный режим, осадки и др.), от физико-химических свойств СОЗ и их способности осажаться и испаряться с поверхности почв в зависимости от температуры окружающей среды, а также от активности источника атмосферных эмиссий этих соединений.

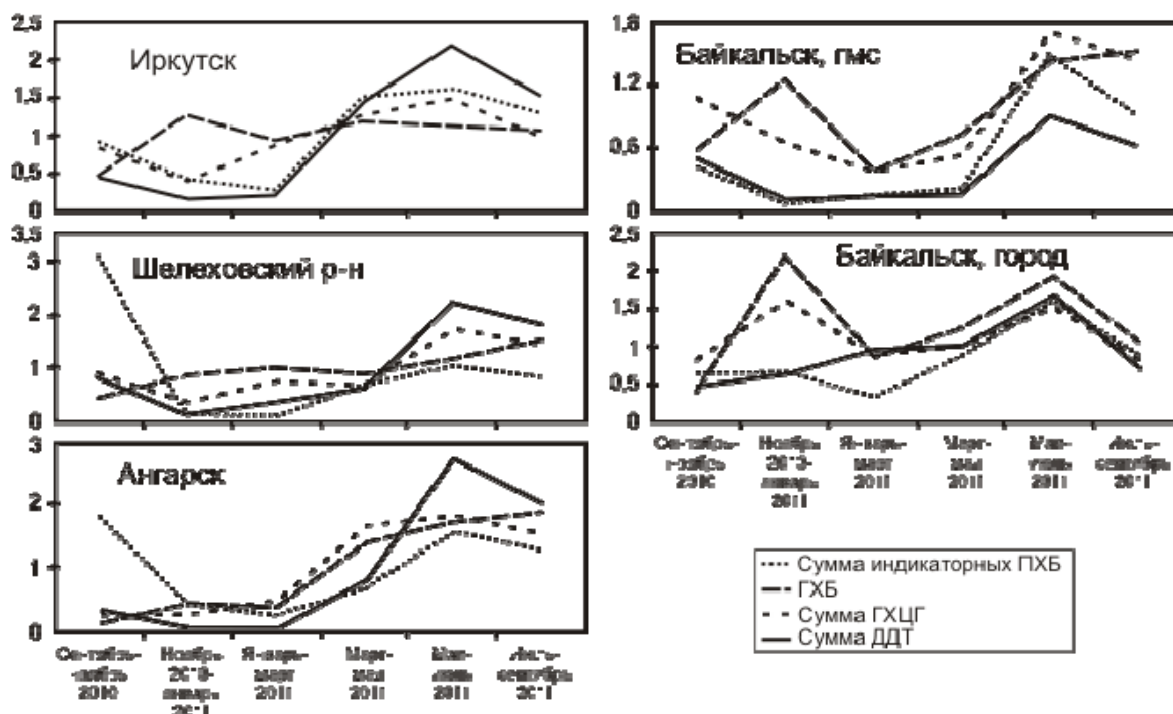


Рис.1. Данные по концентрациям отдельных СОЗ в 2010-2011 гг.

В воздухе внутри помещений распределение СОЗ и их состав значительно отличается от такового в атмосферном воздухе (рис. 2). Так, соотношение ГХБ: суммы ГХЦГ: суммы ДДТ : суммы индикаторных ПХБ в атмосферном воздухе Иркутска составляет 0.6:1.4:1.3:1, в помещениях института – (0.003-0.18):(0.007-0.27):(0.011-0.14):1 и в квартире – (0.09-0.32):(0.32-0.98):(0.66-4.34):1. Следует отметить, что в воздухе помещений института концентрации хлорорганических пестицидов были значительно ниже, а ПХБ значительно выше, чем в атмосферном воздухе и, особенно, в воздухе квартиры. Воздух в чистых комнатах в главном корпусе ИГХ был наиболее близок в атмосферному воздуху по относительному составу СОЗ, но с меньшими концентрациями пестицидов. Конгенерный состав ПХБ в воздухе в блоке ЭВМ значительно отличается от конгенерного состава ПХБ в других помещениях института и соответствует более низкохлорированной технической смеси ПХБ (например, трихлордифенилу – ТХД). В воздухе квартиры концентрации всех исследованных СОЗ превышали уровни, найденные в атмосферном воздухе Иркутска. В помещениях квартиры наибольшие концентрации ПХБ в воздухе были найдены на кухне и в библиотеке, ДДТ – на кухне и в гостиной. Во всех случаях

превышения ПДК и ОДК не было найдено. Источником СОЗ в воздухе внутри помещений могут служить старые строительные материалы, краски, в состав которых входили ПХБ, продукты питания и др.).

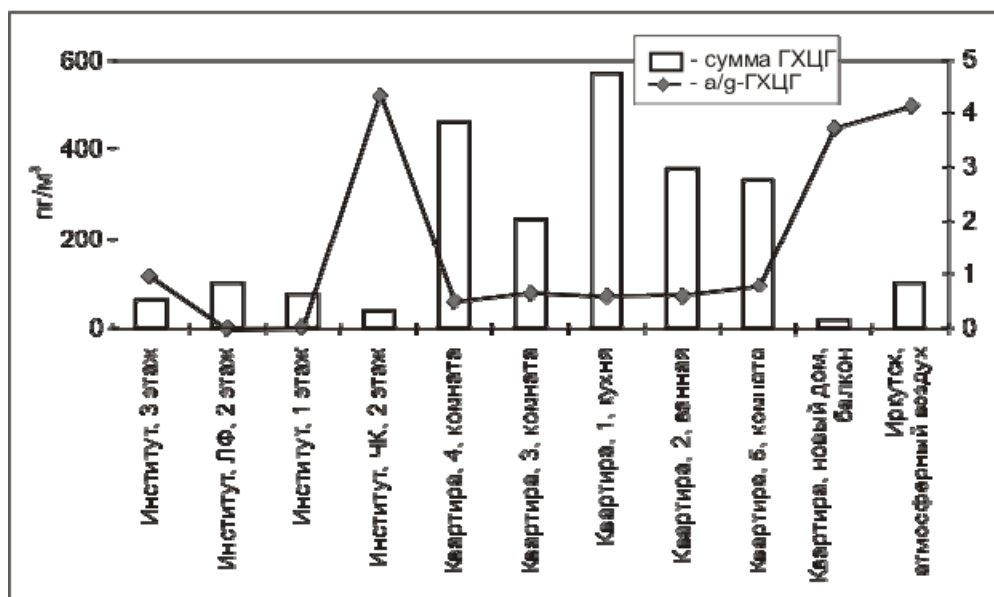


Рис. 2. Распределение СОЗ в воздухе внутри помещений и в атмосферном воздухе

Подобное повышение концентраций СОЗ в воздухе внутри помещений было найдено в исследованиях, проводимых на территории Европы, где было высказано предположение, что воздух внутри помещений может быть значительным источником СОЗ в районах, где СОЗ давно не используются [Jamshidi et al., 2007].

Исследования выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ № 07-05-92116-ГФЕН и №10-05-00663.

Литература

Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.

Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Кузьмин М.И., Борисов Б.З., Бульбан А.П., Юрченко С.Г., Лепская Е.В., Левшина С.И., Трегубов О.Д. Исследование распределения стойких органических загрязнителей в атмосферном воздухе Азиатской территории России методом пассивного пробоотбора // География и природные ресурсы. 2012. № 3 (в печати).

Сурнина Н.Н., Анохин Ю.А., Кирюхин В.П., Митрошков А.В. Загрязнение воздушного бассейна Приангарья и Прибайкалья полихлорированными бифенилами // Мониторинг состояния озера Байкал. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 54-59.

AMAP, 1998. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. – 1998. – 859 p.

Jamshidi A., Hunter S., Hazrati S., Harrad S. Concentrations and chiral signatures of polychlorinated biphenyls in outdoor and indoor air and soil in major U.K. conurbation // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 2153-2158.

Mamontova E.A., Kuzmin M.I., Tarasova E.N., Khomutova M.Yu. Distribution of PCBs and OCPs in air in the Irkutsk region, Russia // Organohalogen Compounds. 2009. V. 71. P. 2869-2873.

Pozo K., Harner T., Wania F., Muir D.C.G., Jones K., Barrie L.A. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 4867-4873.

Shoeb M., Harner T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 4142-4151.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ – ПОЧВА НА ТЕРРИТОРИИ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

Мамонтова¹ Е.А., Тарасова¹ Е.Н., Мамонтов¹ А.А., Левшина² С.И., Юрченко³ С.Г.

¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: elenam@igc.irk.ru*

²*Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск,
e-mail: levshina@iver.as.khb.ru*

³*Тихоокеанский институт географии, г. Владивосток,
e-mail: yurchenko@tig.dvo.ru*

Группа стойких органических загрязнителей (СОЗ) объединяет соединения, способные к трансграничному переносу, длительно сохраняться в окружающей среде, накапливаться по пищевым цепям и токсичные для человека и других живых организмов (полихлорированные бифенилы (ПХБ), гексахлорбензол (ГХБ), хлорорганические пестициды (α -, β -, γ -гексахлорциклогексаны (ГХЦГ), ДДТ и его метаболиты и др.) и др. Поведение СОЗ в окружающей среде определяется их физико-химическими свойствами и свойствами окружающей среды, особенно температурой [Wania, Mackay, 1996]. Большинство СОЗ способны циркулировать между атмосферой, водой и почвой при обычной температуре окружающей среды. Положительные температуры благоприятствуют испарению с поверхности почвы, тогда, как минусовые температуры способствуют большей адсорбции СОЗ на частицах в воздухе и осаждению из атмосферы на поверхность почвы и воды. Считается, что СОЗ могут мигрировать в высокие широты серией относительно коротких прыжков (эффект «прыгающего кузнечика»), в соответствии с сезонными изменениями температур: зимой осаждаются, летом испаряются и перемещаются по направлению к высоким широтам [Wania, Mackay, 1996; Mackay et al., 2006]. Изменение климата может способствовать поступлению СОЗ в атмосферный воздух как в результате увеличения количества и интенсивности первичных источников (например, использование ДДТ против малярийных комаров в районах, где раньше они не наблюдались), так и в результате вторичного испарения из почв при повышении температуры. Значение имеют также частота экстремальных событий, изменения распространения и скорости ветров, количество осадков, таяние многолетней мерзлоты, ледников и полярных снегов, а также биотический транспорт при изменениях в путях миграций животных и птиц и при их проникновении на территории, где они раньше не встречались [Climate change and POPs, 2011]. Результаты моделирования будущих изменений климата на территории России показывают потепление климата страны, превышающее среднее глобальное потепление [Мелешко и др., 2008], причем наибольшие изменения коснутся северных территорий и Азиатской территории России (АТР). Температуры зимой в Арктике могут повыситься на 4-5⁰С, а летом на юге Сибири – на 2-3⁰С, сократится число дней с морозом [Мелешко и др., 2008], что будет способствовать вторичному поступлению СОЗ в атмосферный воздух с поверхности почв и мест хранения СОЗ, в том числе со свалок. Увеличение количества осадков зимой в Сибири приведет к увеличению речного стока и сильным наводнениям весной [Мелешко и др., 2008], что вызовет смыв накопленных СОЗ с частицами почв и включению их в пищевые цепи рек и затем северных морей.

Цель настоящего исследования – представить данные о распределении некоторых СОЗ в системе «атмосферный воздух - почва» на отдельных территориях Дальнего Востока в 2008-2011 гг.

Исследования проводились с использованием пассивных воздушных пробоотборников (ПВП) [Kuzmin et al., 2011; Мамонтова и др., 2012]. Метод подготовки картриджей и полиуретановой пены, а также пробоподготовки использованных картриджей представлено в [Kuzmin et al., 2011; Мамонтова и др., 2012]. В пробах определяли 28 конгенов ПХБ, p,p' -

ДДТ, *p,p'*-ДДД, *p,p'*-ДДЭ, ГХЦГ, ГХБ, ПБДЭ. Анализ проводился с использованием газового хроматографа HP 5890 series II с электрозахватным детектором. ПВП были установлены на периоды по 2 месяца летом 2008 и зимой 2008-2009 в г. Хабаровске, «Государственном природном заповеднике Большехцирский», в с. Славянка Хабаровского края, в г. Владивостоке и его пригороде, а также с осени 2010 по осень 2011 с периодичностью в 2 месяца в г. Хабаровске и в пригороде г. Владивостока. Для сравнения в статье приводятся данные по г. Иркутску для этого же времени исследования. При расчетах концентрации СОЗ в воздухе принималось, что скорость пробоотбора ПВП составляла 3.5 м³ в день [Shoeib, Harner, 2002].

В местах постановки ПВП летом 2008 года и в разные сезоны 2010-2011 гг были отобраны пробы почв. Описание мест, метода отбора проб почв и полученных результатов приведено в [Kuzmin et al., 2009; 2011]. Данные о содержании СОЗ в почвах использованы для определения направления потоков СОЗ в системе «почва - атмосферный воздух» на основании расчета доли фугитивности (фугитивность определяется как способность соединения переходить из одного компартмента в другой) по формуле [Maskay et al., 2006; Ruzickova et al., 2008]:

$$f_f = f_s / (f_s + f_A),$$

где f_f – доля фугитивности, f_s – фугитивность соединения в почве, f_A – фугитивность соединения в атмосферном воздухе. $f_f < 0,3$ – предполагает преобладание процессов осаждения на испарением, $f_f > 0,7$ – наоборот, преобладание испарения над осаждением и $f_f \approx 0.3 - 0.7$ – рассматривается как равновесие [Ruzickova et al., 2008].

Данные по среднемесячной температуре атмосферного воздуха в исследованных городах или ближайших к ним населенных пунктах взяты из [Кобышева и др., 2001]. Кроме того, использованы данные о предполагаемом изменении температуры воздуха до 2009 г. по [Оценочный доклад..., 2008]. Массовая доля органического углерода и плотность почв определялись по методам [Аринушкина, 1970].

ПХБ, ГХБ, *pp'*-ДДЭ и *pp'*-ДДТ были обнаружены во всех исследованных пробах атмосферного воздуха. ГХЦГ найден в большинстве проб. В отличие от ПХБ, ГХБ, ДДТ и ГХЦГ, полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ) в атмосферном воздухе на всех исследованных территориях АТР не обнаруживаются или найдены в следовых количествах, тогда, как в других странах, особенно в Китае, они определены в достаточно больших концентрациях [Jaward et al., 2005]. Основным источником поступления ПБДЭ в окружающую среду в настоящее время является переработка отходов оргтехники, в состав пластика которой ПДБЭ входят как антипирены [Худолей и др., 2002]. В всех пробах концентрации СОЗ в атмосферном воздухе были значительно ниже ПДК и ОБУВ (ГН 1.2.1323-03).

Средние концентрации суммы ДДТ и его метаболитов, ГХЦГ и ПХБ в атмосферном воздухе на Дальнем Востоке России в 2008-2009 гг. [Kuzmin et al., 2011] были выше, чем в 2010-2011 гг. Подобное распределение данных СОЗ в атмосферном воздухе наблюдалось и на других территориях Азиатской части России. Кроме того, исследования СОЗ, проводимые в Российской Арктике, показали концентрации СОЗ в 2008 году выше, чем в предыдущий период исследования [Коноплев и др., 2008; Обзор..., 2010]. Исследования ПХБ в городах Китая весной 2008 года также выявили концентрации большие, чем в 2004 г [Hogarh et al., 2012]. С другой стороны, концентрации ГХБ в атмосферном воздухе Дальнего Востока России в 2010-2011 гг. были сравнимы с уровнями 2008-2009 гг. [Kuzmin et al., 2011]. Таким образом, вероятно, в 2008-2009 гг. наблюдалось повышение концентраций отдельных СОЗ на значительной территории Азиатского континента. Причина данного увеличения остается неясной.

В целом, полученные концентрации исследованных СОЗ в атмосферном воздухе Дальнего Востока России в 2008-2011 гг. находятся в пределах уровней СОЗ, найденных в

других странах мира при выполнении глобального проекта исследования атмосферного воздуха с использованием пассивного пробоотбора (GAPS) [Poza et al., 2006].

Сезонное распределение СОЗ в атмосферном воздухе. Наибольшие концентрации ДДТ и ПХБ были обнаружены в теплое время года в 2010-2011 гг. ГХЦГ и ГХБ менее подвержены сезонным колебаниям. Гомологический состав ПХБ также отличается. Зимой несколько больше доля пентаХБ, чем летом и меньше низкохлорированных гомологов ПХБ. ТетраХБ доминируют в течение всего года. Подобный гомологический состав ПХБ в атмосферном воздухе является результатом трансформации исходного состава технической смеси ПХБ – совола, в котором доминируют пентаХБ [Ivanov, Sendell, 1992], при процессах испарения, трансформации в атмосферном воздухе под действием ультрафиолета и т.п. Увеличение доли пентаХБ зимой предполагает более интенсивное поступление ПХБ в окружающую среду исследованных регионов зимой, возможно, при использовании ПХБ-содержащего электротехнического оборудования (трансформаторов и конденсаторов), которое еще продолжает использоваться или хранится на складах предприятий [Худолей и др., 2002], а также в результате процессов сжигания в отопительный период года. Другим фактором может быть активизация зимой процессов осаждения ПХБ, принесенных из прилегающих территорий.

При рассмотрении *направления потоков* ДДТ, ДДЭ, α -ГХЦГ, ПХБ №№ 28, 52, 101, 138, 153, 180 (номера ИЮПАК) в системе «почва - атмосферный воздух» получено, что на большинстве территорий летом преобладали процессы осаждения этих соединений ($f_f < 0.3$). Исключение составила территория Большехцирского заповедника в Хабаровском крае, где по данным 2008-2009 гг. происходило испарение ПХБ №№ 101, 153, 180. В этом же регионе отмечены одни из наибольших уровней ПХБ в почвах [Kuzmin et al., 2009]. Процессы испарения pp' -ДДЭ также происходили в 2008-2009 гг. в пригороде г. Владивостоке и в г. Хабаровске. По данным 2010-2011 гг. процессы осаждения отмечены также для ГХБ, ГХЦГ и ПХБ. В отличие от 2008-2009 гг., в 2010-2011 гг. происходило испарение как pp' -ДДЭ, так и pp' -ДДТ. Концентрации ДДТ и его метаболита ДДЭ в почвах в местах постановок в г. Хабаровске и в пригороде Владивостока в 2010-2011 гг. увеличились по сравнению с 2008 г., что предполагает значительное поступление ДДТ на территорию Дальнего Востока России в результате атмосферного переноса, возможно, с территории страны, где продолжают использовать ДДТ в настоящее время.

При рассмотрении возможного влияния увеличения температур окружающего воздуха в результате изменения климата установлено, что при сохранении концентраций СОЗ, определенных в почвах и атмосферном воздухе Дальнего Востока, произойдет изменение потоков распределения в системе «почва – атмосферный» воздух в сторону увеличения испарения отдельных СОЗ с поверхности почв.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ-ГФЕН № 07-05-92116 и РФФИ № 10-05-00663.

Литература

Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М: Изд-во Московского Университета, 1970. – 488 с.

Кобышева Н.В., Акентьева Е.М., Богданова Э.Г., Карпенко В.Н., Ключева М.В., Липовская В.И., Лугина К.М., Разова Е.Н., Семенов Ю.А., Стадник В.В., Хайруллин К.Ш. Климат России. – СПб: Гидрометеоздат, 2001. – 656 с.

Коноплев А.В., Никитин В.А., Самсонов Д.П., Черник Г.В., Рычков А.М. Полихлорированные бифенилы и хлорорганические пестициды в атмосфере дальневосточной российской Арктики // Метеорология и гидрология. 2005. № 7. С. 38-44.

Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Кузьмин М.И., Борисов Б.З., Бульбан А.П., Юрченко С.Г., Лепская Е.В., Левшина С.И., Трегубов О.Д. Исследование

распределения стойких органических загрязнителей в атмосферном воздухе Азиатской территории России методом пассивного пробоотбора // География и природные ресурсы. 2012. № 3 (в печати).

Мелешко В.П., Катцов В.М., Мирвис В.М., Говоркова В.А., Павлова Т.В. Климат России в XXI веке. Часть 1. Новые свидетельства антропогенного изменения климата и современные возможности его расчета // Метеорология и гидрология. 2008. № 6. С. 5-19.

Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2009 год. Под ред. Ю.А. Израэля, Г.М. Черногаевой, В.И. Егорова, А.С. Зеленова, Ю.В. Пешкова. – М: Росгидромет, 2010. – 177 с.

Оценочный доклад об изменениях климата и их последствиях на территории Российской Федерации. Том 2. Последствия изменения климата. – М.: Росгидромет, 2008. – 228 с.

Худолей В.В., Гусаров Е.Е., Клинский А.В., Ливанов Г.А., Старцев А.А. Стойкие органические загрязнители: Пути решения проблемы. – СПб.: НИИХ СПбГУ, 2002. – 363 с.

Climate change and POPs: predicting the impacts. Report of UNEP/AMAP expert group. Secretariat of the Stockholm Convention, Geneva, 2011. – 62 p.

Hogarth J.N., Seike N., Kobara Y., Habib A., Nam J.O.J., Lee J.-S., Li Q., Liu X., Zhang G., Masunaga S. Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: A comprehensive congener evaluation for source characterization // Chemosphere. 2012. Vol. 86. P. 718-726.

Ivanov V., Sandell E. Characterization of polychlorinated biphenyl isomers in Sovol and Trichlorodiphenyl formulations by high-resolution gas chromatography with electron capture detection and high-resolution gas chromatography - mass spectrometry techniques // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 2012–2017.

Jaward F.M., Zhang G., Jae Jak Nam, Sweetman A.j., Obbard J.P., Kobara Y., Jones K.C. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 8638-8645.

Kuzmin M.I., Mamontova E.A., Tarasova E.N., Khomutova M.Yu., Borisov B.Z., Bulban A.P., Yurchenko S.G., Ivanov G., Lepskaya E.V., Levshina S.I., Tregubov O.D. PCBs and OCPs in soil sampled in some urban and rural areas of east Siberia, Far East and Yakutia, Russia // Organohalogen Compounds. 2009. V. 71. P. 1744-1749.

Kuzmin M.I., Mamontova E.A., Tarasova E.N., Khomutova M.Yu., Borisov B.Z., Bulban A.P., Yurchenko S.G., Ivanov G., Lepskaya E.V., Levshina S.I., Tregubov O.D. POPs in air of some settlements of Asiatic Territory of Russia // Organohalogen compounds. 2011. V. 73. P. 1050-1053

Mackay D. Shiu W.Y., Ma K.-C., Lee S.C. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Second edition. Taylor & Francis Group, 2006. – 4181 p.

Pozo K., Harner T., Wania F., Muir D.C.G., Jones K., Barrie L.A. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 4867-4873.

Ruzickova P., Klanova J., Curp P., Lammel G., Holoubek I. An assessment of air-soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across Central and Southern Europe. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 179-185.

Shoeib M., Harner T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 4142-4151.

Wania F., Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. // Environ.Sci.Technol. 1996. V. 30. C. 390A-396A.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСАДКОВ ОЗЕРА ЭЛЬГЫГЫТГЫН (ЧУКОТКА) – ИНДИКАТОРЫ ИСТОЧНИКОВ СНОСА И ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В НЕОПЛЕЙСТОЦЕНЕ

Минюк¹ П.С., Борходоев¹ В.Я., Горячев¹ Н.А., Венрих² Ф.

¹Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН,
e-mail: minyuk@neisri.ru

²Институт геологии и минералогии Кельнского университета,
e-mail: vwennric@uni-koeln.de

Озеро Эльгыгытгын расположено на Анадырском плоскогорье Чукотки (67°30' с.ш., 172°05' в.д.) в кратерной воронке, происхождение которой связывается с падением метеорита около 3.6 млн лет назад. В окрестностях озера распространены вулканические породы верхнемелового возраста, представленные игнимбритами, витроигнимбритами, туфами, туфопесчаниками, андезитобазальтами, продукты выветривания и размыва которых являются главным источником материала, поступающего в озеро. По геохимическим характеристикам вулканические породы попадают в риолитовую, андезитовую и базальто-андезитовые области на диаграмме (Na₂O + K₂O) – SiO₂. Доминируют породы риолитового состава.

В 2009 г. со льда озера проведено глубокое бурение осадочного чехла озера и подстилающих вулканогенных брекчий [Melles et al., 2011]. Пробурены три скважины – 1А, 1В и 1С до глубин 146.6, 111.9 и 517.3 м соответственно. Для геохимического анализа проведен сплошной отбор керн. Один образец представляет 2 см мощности осадка. В данной работе приведены результаты исследований верхней части разреза (глубина 5.6-34 м), охватывающей интервал от нижней части изотопно-кислородной стадии (ИКС) 5.5 до стадии 19 (хрон Брюнес). Исследовано 1215 образцов. Химический состав осадков изучен методом рентгенофлуоресцентного анализа. Содержания породообразующих элементов определены на многоканальном рентгенофлуоресцентном спектрометре СРМ-25 и спектрометре S4 Pioneer, концентрации редких элементов – на рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-30.

По всему опробованному интервалу наблюдаются значительные вариации содержания породообразующих и редких элементов, отвечающие осадкам разных типов. Отложения, сформировавшиеся во время теплых стадий климата, представлены, как правило, массивными, неслоистыми илами. Им свойственны повышенные концентрации SiO₂, CaO, Na₂O, K₂O, Sr и пониженные – TiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃ (рис. 1). Для отложений «холодных» стадий отмечается обратная зависимость. Оптимальными стадиями являются 9.3, 11.3 и 17. Осадки, накопившиеся в это время, характеризуются самыми высокими содержаниями кремнезема в исследуемом интервале за счет биогенной компоненты. Концентрации SiO₂ для отложений этих стадий составляют 76.3, 80.5 и 75.8 % соответственно. Из-за высоких содержаний кремнезема (разбавления) концентрации других компонентов – TiO₂, Al₂O₃, MgO, Rb, Sr, Zr, Ba, Fe₂O₃ понижены.

Наблюдается прямая корреляция содержаний P₂O₅ и MnO ($K = 0.6$). Высокие концентрации этих элементов связаны с вивианитом, конкреции которого отмечаются по всему разрезу. Среднее содержание Mn в вивианите составляет 2%, P 25%, Fe 35%. Пикам кривых распределения P₂O₅ и MnO соответствуют повышенные концентрации Fe₂O₃ на некоторых стратиграфических уровнях. Приуроченности высоких концентраций P₂O₅ и MnO к осадкам определенных климатических стадий не наблюдается, однако в большинстве случаев эти оксиды найдены в отложениях, накопившихся в восстановительных средах на границах потеплений. Потеря при прокаливании (ППП), как функция относительного количества органического материала, выше в осадках холодных стадий. Часто Ni и Cr имеют повышенные содержания в осадках холодного климата, что связывается с сорбированием этих элементов органикой. Отложения только самой оптимальной стадии 11.3 имеют повышенные значения PPP и также обогащены Ni и Cr.

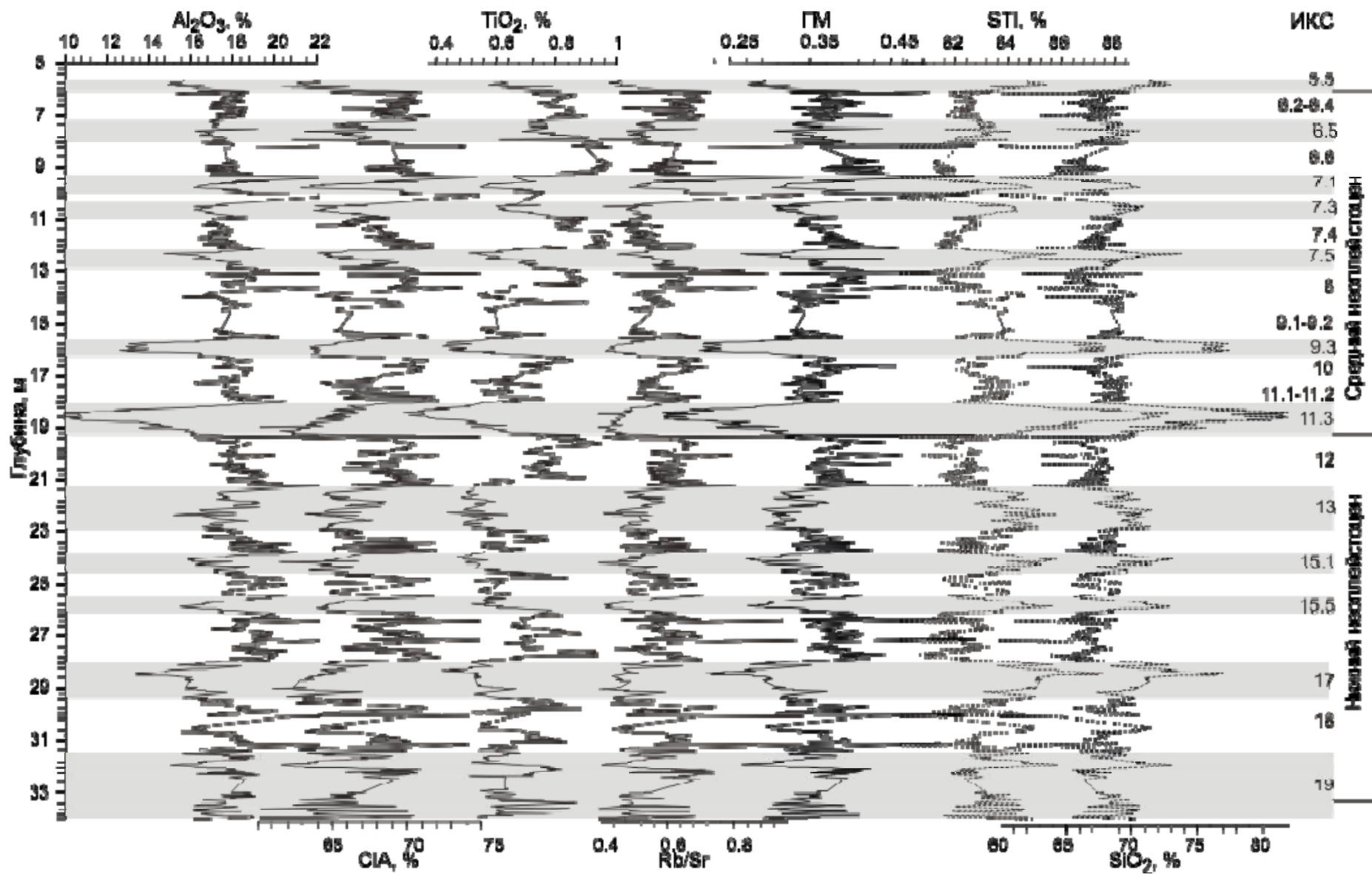


Рис. 1. Геохимические характеристики осадков озера Эльгыгытгын.

Кроме распределения элементов, анализировались различные геохимические индексы и отношения элементов:

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + NaO + K_2O)] \times 100 \text{ [Nesbitt, Young, 1982];}$$

$$CIA_{molar} = Al_2O_3(molar) / (CaO_{molar} + Na_2O_{molar} + K_2O_{molar}) \text{ [Goldberg, Humayun, 2010];}$$

$$PIA = [(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)] \times 100 \text{ [Fedo et al., 1995];}$$

$$CIW = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + NaO)] \times 100, \text{ [Harnois 1988];}$$

$$CPA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O)] \times 100 \text{ [Bugge et al., 2010];}$$

$$\text{Индекс В} = (CaO + Na_2O + K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O) \text{ [Kronberg, Nesbitt, 1981];}$$

$$STI = [(SiO_2 / TiO_2) / ((SiO_2 / TiO_2) + (SiO_2 / Al_2O_3) + (Al_2O_3 / TiO_2))] \times 100 \text{ [de Jayawardena, Izawa, 1994];}$$

$$GM = (Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + MnO) / SiO_2 \text{ [Юдович, Кетрис, 2011];}$$

$$(CaO + Na_2O + MgO) / TiO_2 \text{ [Yang et al., 2006];}$$

$$TiO_2 / Al_2O_3 \text{ [Мигдисов, 1960]; } Al_2O_3 / SiO_2; \text{ Rb/Sr.}$$

Индексы и отношения, главным образом, представляют соотношения мобильных и немобильных элементов. Приведенные индексы и отношения закономерно изменяются по вертикали в отложениях скважин. В большинстве случаев между индексами отмечается значимая положительная или отрицательная корреляция, кроме отношения TiO_2 / Al_2O_3 .

Анализ распределения индексов по разрезу показывает, что более измененными являются осадки холодных стадий (см. рис. 1). Они обогащены такими элементами, как Al и Ti, и имеют низкие концентрации мобильных элементов (Ca, Na, K, Sr). Известно, что химическое выветривание интенсивней развивается при теплом влажном климате, однако для осадков озера Эльгыгытгын эта закономерность не наблюдается. Одним из объяснений этого может быть допущение, что осадки теплых и холодных стадий имеют разные источники сноса. Например, в холодные этапы могло доминировать эоловое накопление, материал которого поступал из отдаленных районов. Для проверки этого предположения проанализированы геохимические данные [Белый, Белая, 1998; Фельдман и др., 1980], полученные по коренным породам из окрестностей озера и гальке пород, собранной на берегу озера. Данные вынесены на соответствующие диаграммы (рис. 2). Тренд выветривания силикатов показан на диаграмме $Al_2O_3 - (CaO + Na_2O) - K_2O$ [Nesbitt, Young, 1984]. Линия тренда параллельна оси $Al_2O_3 - (CaO + Na_2O)$, что свидетельствует о потере Ca и

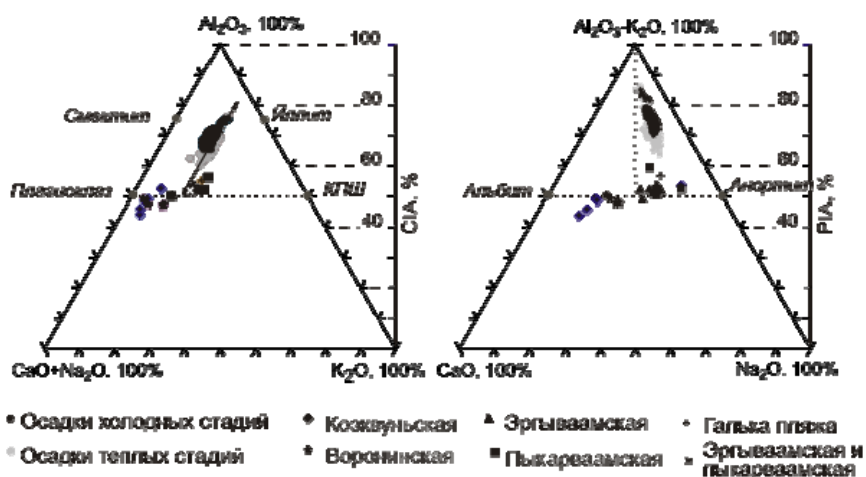


Рис.2. $Al_2O_3 - (CaO + Na_2O) - K_2O$ и $CaO - (Al_2O_3 - K_2O) - Na_2O$ диаграммы осадков озера и вулканов.

Na в процессе выветривания. Точки вулканитов расположены вблизи линии «плагиоклаз – полевой шпат», указывая, что полевые шпаты доминируют среди Al-содержащих минералов. Осадки теплых и холодных стадий показывают среднюю степень выветривания, причем последние более измененные. В целом точки осадков группируются ниже линии «смектит-иллит», что свидетельствует о присутствии в них полевых шпатов. Плагиоклазовый тренд выветривания демонстрирует диаграмма $CaO - (Al_2O_3 - K_2O) - Na_2O$. Доминирующие вулканиты располагаются в

средней части диаграммы ближе к анортитовому составу. Выше на одной линии группируются осадки. В целом, полученные данные свидетельствуют, что весь материал, поступающий в озеро, является продуктами разрушения и выветривания местных коренных пород.

Таким образом, по геохимическим характеристикам исследованный разрез осадков озера расчленяется на ряд интервалов, которые с учетом палеомагнитных, палинологических, диатомовых, седиментологических, радиологических данных сопоставляются с кислородно-изотопными стадиями 5-19. Граница эоплейстоцена и неоплейстоцена (нижнего и среднего плейстоцена в международных шкалах) проводится по геомагнитной инверсии Брюнес-Матуяма. Эта инверсия проходит внутри стадии 19. В геохимическом плане, стадия 19 не выражена и мало чем отличается от стадий 17 и 21.

Более яркими геохимическими рубежами являются границы нижнего и среднего, среднего и верхнего неоплейстоцена. Эти границы совпадают с резкими изменениями геохимических параметров в основании стадий 11 и 5, отражающими смену условий осадконакопления в бассейне озера, которые, в свою очередь, контролировались глобальными климатическими изменениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-05-00286), CRDF (RUG1-2987-MA-10), ДВО РАН (12-П-СО-08-024).

Литература

Белый В.Ф., Белая Б.В. Поздняя стадия развития Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (верхнее течение р. Энмываам). – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1998. – 108 с.

Мигдисов А.А. О соотношении титана и алюминия в осадочных породах // Геохимия. 1960. № 2. С. 149-163.

Фельдман В.И., Грановский Л.Б., Наумова И.Г., Никишина Н.Н. Некоторые особенности химического состава импактитов метеоритного кратера Эльгыгытгын (Чукотка) // Метеоритика. 1980. Вып. 39. С. 110-113.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). – Сыктывкар: Геопринт, 2011. – 742 с.

Buggle B., Glaser B., Hambach U., Gerasimenko N., Marković S. An evaluation of geochemical weathering indices in loessepaleosol studies // Quaternary International. 2010. doi:10.1016/j.quaint.2010.07.019.

de Jayawardena U.S., Izawa E. A new Chemical Index of Weathering for metamorphic silicate rocks in tropical regions: a study from Sri Lanka // Engineering Geology. 1994. V. 36. P. 303-310.

Fedo C.M., Nesbitt H.W., Young G.M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance // Geology. 1995. V. 23. P. 921-924.

Goldberg K., Humayun M. The applicability of the Chemical Index of Alteration as a paleoclimatic indicator: An example from the Permian of the Paraná Basin, Brazil // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2010. V. 293. P. 175-183.

Harnois L. The CIW index: A new chemical index of weathering // Sedimentary Geology. 1988. V. 55. P. 319-322.

Kronberg B.I., Nesbitt H.W. Quantification of weathering, soil geochemistry and soil fertility // Journal of Soil Science. 1981. V. 32. P. 453-459.

Melles M., Brigham-Grette J., Minyuk P., Koeberl C., Andreev A., Cook T., Fedorov G., Gebhardt C., Haltia-Hovi E., Kukkonen M., Nowaczyk N., Schwamborn G., Wennrich V., and the Elgygytgyn Scientific Party. The Lake Elgygytgyn Scientific Drilling Project – Conquering Arctic Challenges through Continental Drilling // Scientific Drilling. 2011. V. 11. P. 29-40.

Nesbitt H. W., Young G. M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // Nature. 1982. V. 299. P. 715-717.

Nesbitt H. W., Young G. M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations // Geochim Cosmochim Acta. 1984. V. 48. P. 1523-1534.

Yang S., Ding F., Ding Z. Pleistocene chemical weathering history of Asian arid and semi-arid regions recorded in loess deposits of China and Tajikistan // Geochim Cosmochim Acta. 2006. V. 70. P. 1695-1709.

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И РАДИАЦИОННО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Мясников А.А., Дундуков Н.Н.

*ФГУГП «Урангео» Байкальский филиал «Сосновгеология», г. Иркутск,
e-mail: sosna@irk.ru*

Байкальский регион включает в себя озеро Байкал с прилегающими к нему с запада Иркутскую область, с востока и юга Республику Бурятия общей площадью более 500 тыс. кв. км.

Байкальский регион обладает рядом особенностей:

- нахождение здесь объекта Мирового природного наследия – озера Байкал;
- богатыми природными ресурсами, включающими разнообразные минеральные, лесные, гидроэнергетические, водные и др.;
- исключительная рудонасыщенность территории многочисленными месторождениями полезных ископаемых, включая уникальные урановорудные объекты;
- сложность геологического строения – наличие разнообразных геологических комплексов горных пород широкого возрастного диапазона от архея до кайнозоя;
- высокие сейсмичность и интенсивность неотектонических процессов;
- широкое разнообразие ландшафтно-геохимических комплексов;
- разнообразие и неравномерность антропогенного влияния на окружающую природную среду;
- наличие свободных земельных площадей, пригодных для использования в хозяйственных целях;
- большой интерес к региону международных и российских организаций, участвующих в ряде инвестиционных программ экологического, геологического, туристического и природопользовательского направлений.

Вышеуказанные особенности Байкальского региона определили его как наиболее перспективную территорию для реализации федеральной программы «Многоцелевое геохимическое картирование масштаба 1:1 000 000», которое выполнялось в период с 1991 по 2005 годы на листах М-48, N-48, N-49 и по ним составлены эколого-геохимические карты масштаба 1:1000 000.

Оценка эколого-геохимической и радиационно-экологической обстановки выполнена по загрязнению почв и донных отложений токсичными элементами 1, 2, 3 классов опасности по величине Z_C – суммарному показателю загрязнения:

1-ый класс опасности: Hg, F, As, Cd, Pb, Zn, Se, U;

2-ой класс опасности: Ni, Cr, Co, B, Cu, Mo, Sb;

3-ий класс опасности: Sr, Ba, V, W, Mn.

При составлении эколого-геохимических карт масштаба 1:1000000 были использованы также и радиационные материалы:

- по плотности (запасу) выпадения радиоцезия-137 в mKu/km^2 ;
- по мощности экспозиционной дозы (МЭД) внешнего гамма-излучения в $mR/час$;
- по величине удельной эффективной активности горных пород и почво-грунтов в Бк/кг.

На территории Байкальского региона выделены площади с удовлетворительной, напряженной, критической и чрезвычайной экологической обстановкой.

Территории с неудовлетворительной (напряженной, критической, чрезвычайной) экологической обстановкой охватывают 69 участков, которые по площади Байкальского региона распределяются следующим образом: лист М-48 – 11 площадей, лист N-48 – 22 площади, лист N-49 – 36 площадей, что составляет 29% площади, из них с чрезвычайной – 2%, критической – 13.5% и напряженной – 13.5%.

Площади чрезвычайной экологической обстановки, выделенные по загрязнению почв ртутью, приурочены к предприятиям химической промышленности, представленные двумя крупными объектами: ОАО «Саянскхимпласт» (г. Саянск) и ОАО «Усольехимпром» (г. Усолье-Сибирское). Основной причиной, приведшей к чрезвычайной экологической обстановке в районах расположения химических предприятий, – производство каустической соды и хлора методом ртутного электролиза, что обусловило ртутное загрязнение окружающей среды.

Территория деятельности ОАО «Саянскхимпласт». За время деятельности предприятия сброс ртути в природную среду составил 651,8 т. В рыхлых породах (почва) под цехом ртутного электролиза находится около 500 т ртути. Содержание ртути в донных отложениях ручьев, впадающих в р. Оку со стороны промплощадки ОАО «Саянскхимпласт», достигает 1.1-7.5 мг/кг. В отдельные годы имел место массовый падеж скота, пасущегося на этих землях. Содержание ртути в водорослях р. Оки вблизи промплощадки достигает 0.16 мг/кг.

Территория деятельности ОАО «Усольехимпром». За время деятельности предприятия прямые потери ртути (сброс в окружающую природную среду) составили 636.2 т, при этом в рыхлых отложениях (почвы) непосредственно на промплощадке образовалась залежь ртути с запасами 131.5 т. Поступление ртути в окружающую природную среду за счет этой залежи будет происходить и в дальнейшем после прекращения процесса ртутного электролиза. Содержание ртути в донных отложениях и водорослях р. Ангары ниже сброса сточных вод повышается на два порядка и достигает соответственно 0.28 и 1.0 мг/кг, и это основной путь поступления ртути в рыбу.

В зоне атмосферного влияния ОАО «Усольехимпром», ОАО «Саянскхимпласт» отмечается повышенное содержание ртути в продуктах растениеводства (данные агрохимического центра «Иркутский»).

Потенциальными источниками поступления аномальных содержаний ртути в окружающую природную среду также являются амальгамация при отработке россыпей золота и применение в сельском хозяйстве ртутьсодержащих пестицидов (гранозана).

Площади чрезвычайной и критической экологической обстановки под номерами (6.8), выделенные по загрязнению компонентов природной геологической среды (ПГС) токсичными элементами, приурочены к районам активного хозяйственного освоения. Наибольшему загрязнению подверглась территория, прилегающая к горнодобывающему предприятию – Джидинскому вольфрам-молибденовому ГОКу. Приоритетными элементами-загрязнителями в компонентах ПГС являются W, Mo, Be, F, Hg, Pb, Cu, Zn, Cr. Пространственно геохимические аномальные поля приурочены к Джидинскому рудному узлу. Элементный состав ядерных частей геохимических аномалий в почвенном горизонте «А₁» и донных отложениях соответствует составу рудных объектов.

Территория листа N-49 относится к единственной в России промышленной урановой провинции, называемой Забайкальской. На площади листа N-49 уже выявлено 20 месторождений урана и большое количество его проявлений и аномалий радиоактивности. Общее количество природных радиоактивных (ЕРН) объектов на территории листа N-49 составляет 2033 (согласно каталога №1, 2000 г.). В пределах этого листа на общем потенциально опасном радиоэкологическом фоне выделяются значительные по размерам территории с высоким уровнем проявленности практически всех факторов радиационного риска (МЭД, А_{эфф}, ¹³⁷Cs).

На одном из 20 выявленных месторождений урана Хиагдинском уже ведется добыча урана методом подземного выщелачивания.

Наряду с добычей урана ведется разработка россыпей золота, осуществляется добыча флюорита.

Выданы лицензии на разработку месторождений колчеданно-полиметаллических руд – Озерного и Назаровского.

Горнодобывающие предприятия, вскрывающие и перерабатывающие значительные объемы руд вмещающих пород, содержащих широкий комплекс токсичных химических элементов, могут являться основными источниками загрязнения окружающей среды в рассматриваемом регионе.

Радиационно-экологическая обстановка Байкальского региона определяется совместным воздействием двух главных факторов. Во-первых, высокими природными содержаниями естественных радиоактивных элементов в горных породах, слагающих описываемый район, во-вторых, влиянием ядерных полигонов – Семипалатинского и Новоземельского. Имеет место загрязнение окружающей среды промышленными предприятиями, ведущими разведку и добычу радиоактивного сырья. Специфика геолого-тектонического строения и металлогения региона обусловили высокие содержания естественных радионуклидов и повышенную радоноопасность.

Этот регион в качестве единственной в России промышленной урановорудной провинции в течение 60 лет служит ареной интенсивных работ на радиоактивное сырье.

На основе обобщения всего имеющегося материала выполнено районирование территории Байкальского региона по степени радиационно-экологической опасности и выделены 4 категории площадей по опасности: безопасные, потенциально-опасные, опасные и особо опасные.

1. Безопасные – радиоактивные аномалии редкие, локальные; содержания радона в почвах низкие, а в помещениях менее 100 Бк/м^3 .

2. Потенциально-опасные – концентрации радона в почвенном воздухе на уровне 10 кБк/м^3 , наличие помещений с концентрацией радона более 100 Бк/м^3 маловероятно; аномалии радиоактивности редки и малоинтенсивны.

3. Опасные – концентрации радона в почвенном воздухе от 10 до 50 кБк/м^3 . Вероятны помещения с концентрациями радона более 100 Бк/м^3 (в малоэтажных деревянных зданиях более 200 Бк/м^3); концентрации радона в воде не превышают уровня вмешательства (60 Бк/дм^3); аномалии радиоактивности часты со значениями от 60 до 300 мкР/ч .

4. Особо опасные – концентрации радона в почвенном воздухе более 50 кБк/м^3 , вероятны помещения с концентрацией радона более 400 Бк/м^3 ; наличие месторождений и рудопроявлений урана и ареалов сближенных аномалий радиоактивности со значениями 300 - 3000 мкР/ч , с концентрациями радона в природных водах, превышающими уровень вмешательства (60 Бк/дм^3).

В процессе проведения работ по программе «Байкальский геоэкологический полигон» (федеральная программа «Геоэкология России») было установлено широкое площадное загрязнение почв Байкальского региона долгоживущим техногенным радиоцезием-137, появившимся только при проведении ядерных взрывов и служащего надежным индикатором (маркером) радиоактивного загрязнения окружающей среды. Площадное загрязнение цезием-137 сформировалось вследствие переноса в атмосфере радиоактивных продуктов ядерных взрывов, проводившихся на ядерных полигонах, в частности на Семипалатинском. Наиболее загрязненными (с содержаниями радиоцезия-137, превышающими 90 Бк/кг) оказались отдельные участки побережья оз. Байкал, в том числе значительные части Прибайкальского и Забайкальского национальных парков, Байкальского, Байкало-Ленского и Баргузинского заповедников, Верхнеангарского заказника.

Содержание стронция-90 на этой территории достигает значения 240 Бк/кг , что в 6 - 10 раз превышает уровень глобального фона. В отдельных районах описываемой территории, в том числе густонаселенных, отмечается наложение радиоактивного загрязнения от ядерных испытаний на площади, изначально неблагоприятные по концентрациям естественных радионуклидов.

О высоком уровне техногенного радиоактивного загрязнения Байкальского региона, особенно его южной части – территории Бурятии, свидетельствуют также материалы независимых исследований Висконсинского университета США, по данным которых плотность загрязнения радиоцезием-137 в илах южной акватории оз. Байкал на порядок

(26.7-51.1 мКи/км²), а в центральной части – конусе выноса р. Селенги (93.0-191.0 мКи/км²) – на два порядка превышает его содержание в илах северной акватории, которое соответствует региональному фону, равному 3 мКи/км².

Присутствие техногенных радионуклидов (¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr) выявлено также в илах горных озер региона на территории Бурятии. Наиболее высокие значения радиоцезия-137 (226 Бк/кг) зафиксированы в илах оз. Фролиха, а аномальные значения стронция-90 (310 Бк/кг) выявлены в илах оз. Арангатуй, в илах остальных озер стронций-90 не определялся. В водорослях горных озер содержание цезия-137 колеблется в пределах 3.0-63.6 Бк/кг. Самое высокое значение цезия-137 (63.6 Бк/кг) обнаружено в водорослях оз. Котокель. Из материалов СМИ известно, что в августе 2008 г. на оз. Котокель возникла вспышка гафской болезни, приведшая к пищевому отравлению отдыхающих вследствие употребления в пищу рыбы, выловленной в этом озере, и гибели 2-х человек.

Основным источником радиоактивного загрязнения территории Байкальского региона, по-видимому, стало испытание 12.08.53 г. первой водородной бомбы мощностью 400 кт ТЭ (самый «грязный» из наземных взрывов на территории СССР), при котором было выброшено в стратосферу радионуклидов больше, чем при всех остальных наземных ядерных испытаниях на Семипалатинском полигоне вместе взятых.

В оценке радиэкологической ситуации на территориях радиоактивного загрязнения выделяются два аспекта: современный и ретроспективный.

Современный уровень радиоактивного загрязнения почв цезием-137 опасности для населения не представляет, ограничений на проживание и хозяйственную деятельность не накладывается. Но при этом дополнительного исследования заслуживают участки с уровнем плотности выпадения ¹³⁷Cs более 150 мКи/км² и содержанием его в почве более 100 Бк/кг, поскольку в их контурах содержания плутония в почвах (до 2.4 Бк/кг) и содержания ¹³⁷Cs в дикоросах (до 1688 Бк/кг в грибах) могут достигать радиобиологически значимых пределов. По нормативам промышленно-развитых стран (в т.ч. США) такой уровень содержания ¹³⁷Cs в почве классифицируется как опасный при условии постоянного проживания в данной местности.

Иначе оценивается радиэкологическая обстановка, существовавшая в период проведения ядерных испытаний (1949-1962 гг.), когда при локальных радиоактивных выпадениях, основную массу которых составляли короткоживущие техногенные радионуклиды, радиоактивное воздействие на население было значительным, и накопленные дозы облучения могли достичь 5 сЗв и даже 25 сЗв, т.е. превысить безопасные пределы, установленные Федеральным законом №7-ФЗ от 10 января 2002 г.

В результате выполненного эколого-геохимического и радиационно-экологического картографирования с применением компьютерных технологий установлено, что основная часть экологически неблагоприятных территорий Байкальского региона приурочена к зонам активного хозяйственного освоения, связанными с химической, нефтехимической, горнодобывающей промышленностью, цветной металлургией, топливно-энергетическим комплексом, проводимыми здесь геологоразведочными работами на различные виды минерального сырья, в том числе на природный газ и нефть, а также с продуктами ядерных испытаний.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОЗЕР СЕВЕРНОЙ МОНГОЛИИ КАК ЛЕТОПИСЬ ПАЛЕОКЛИМАТА В ГОЛОЦЕНЕ

Наранцэцэг¹ Ц., Оюунчимэг¹ Ц., Төмөрхүү¹ Д., Ууганцэцэг Б., Кривоногов² С. К.

¹*Институт геологии и минеральных ресурсов АНМ, г. Улаанбаатар,*

e-mail: ts_narangeo@yahoo.com

²*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск*

В настоящее время при палеоклиматическом исследовании донных осадков широко используются геохимические палеомаркеры: изотопное отношение ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$) кислорода и углерода [Talbot, 1990; Li et al., 1997; Wang et al., 2002; Prokopenko, Bonvento, 2009; Znang et al., 2009].

Известно, что изотопный состав углерода и кислорода в карбонате донного осадка озер аридных и семиаридных областей контролируется целым рядом параметров, таких как изотопный состав и температура воды, а также соотношение атмосферных осадков и испарения [Talbot, 1990]. Кроме того, определенное влияние на их состав оказывает изотопный состав воды питающих рек [Gasse et al., 1987]. Взаимоотношение $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в осадках дает возможность оценить гидрологический режим и продуктивность озер [Li et al., 1997]. С этой точки зрения изотопно-геохимический метод является очень перспективным для палеоклиматических реконструкций. В настоящее время изотопно-геохимическое исследование донных отложений озер Монголии находится в начальной стадии [Znang et al., 2008; Prokopenko et al., 2009; Narantsetseg, Bonvento, 2011; Thijs Van der Meeren et al., 2011].

В данной статье приведены результаты изучения изотопного состава углерода и кислорода в донных осадках оз. Доод Цагаан в Дархадской впадине. Также, основываясь на интерпретации этих результатов и их сопоставлении с изотопными записями озер Гун и Угии, сделана попытка реконструировать изменения природной среды и климата Северной Монголии в раннем и среднем голоцене.

Озеро Доод Цагаан является остатком гигантского подпрудного озера существовавшего в Дархадской впадине в позднем плейстоцене [Уфлянд и др., 1969; Спиркин, 1970; Gillespie, Molnar, 1995; Дорофеев, Тарасов, 1998; Хосбаяр, 2005; Krivonogov et al., 2005]. В настоящее время озеро Доод Цагаан состоит из 3 между собой связанных плёсов (Хармай, Доод, Дунд) и расположено на высоте 1538 м над уровнем моря, простираясь с севера на юг около 7.5 км при максимальной ширине 5.6 км. Глубина воды 5 м в оз. Доод, 10 м в оз. Дунд и 17 м в оз. Хармай соответственно [Цэрэнсодном, 2000]. В него втекают реки Шарга, Шишхэд, Арсай и Хармай, а сток осуществляется по р. Шишхэд.

Материалом для исследования послужили осадки двух кернов DN1 (51°24'26.0'' с.ш; 99°19'30.7'' в.д) и DN2 (50°23'43.4'' с.ш; 99°21'33.7'' в.д), взятых во время Российско-Монгольской совместной экспедиции в 2005 г. Глубина воды 3.5 м. Длина колонки DN1 и DN2 составляют 6.45 м и 4.3 м соответственно.

Содержания органического вещества и карбоната определены в 210 пробах согласно Dean (1974) путем отбора определенного объема осадка, его взвешивания во влажном состоянии, высушивания при 550° и 1000° и повторного взвешивания. Определение изотопного состава углерода и кислорода ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) проводилось в 356 пробах на масс-спектрометре Finnigan Mat 252 в лаборатории Института геологии Китайской АН, г. Ланьчжоу. В качестве стандарта использованы карбонат кальция из ростра белемнита (PDB). Для оценки влияния органического вещества на $\delta^{13}\text{C}$ донных осадков, 8 проб были проанализированы повторно после удаления органического вещества. Гранулометрический анализ 110 проб был выполнен на лазерном анализаторе LASER PARTICLE SIZER (Pritsch GmbH) в Институте геохимии СО РАН.

Возраст колонки DN1 контролируется 11 радиоуглеродными датировками [Krivonogov et al., 2012]. Хронология отложений колонки DN2 базируется на 3 радиоуглеродных датах, 2 из которых представляются впервые в этой работе. Возрастная интерпретация имеющихся

радиоуглеродных данных очень сложна, поскольку осадки подвергнуты в той или иной степени термокарстовым процессам. Тем не менее, имеющиеся хронологические реперы позволяют ограничить время накопления исследуемых осадков ранним и средним голоценом.

По литологии и гранулометрии в колонках DN1 и DN2 выделено 6 зон (снизу вверх). Первая зона (645-550 см) представлена тонкозернистыми песками ($>60 \mu\text{m}$) темно-зеленой окраски. Она местами обогащена остатками древесины. Вторая (550-510 см) и шестая (42-0 см) зоны представлены темно-зелеными алевритовыми глинами. Средний размер частиц $6 \mu\text{m}$ и $12 \mu\text{m}$, соответственно. Третью (510-455 см) и пятую (290-42 см) зоны составляют темно-зеленые массивные песчанистые алевриты со средним размером частиц $20\text{-}30 \mu\text{m}$. Пятая зона существенно обогащена раковинами моллюсков и единично встречаются растительные остатки. Четвертая зона (455-290 см) представлена глинистыми алевритами также темно-зеленой окраски. Средний размер частиц $18 \mu\text{m}$. Литологическое строение осадка колонки DN2 аналогично с колонкой DN1, но мощность зон разная.

На рис. 1 показаны литологическое строение осадка, кривые распределения органического вещества, карбоната и изотопного состава углерода и кислорода донного осадка оз. Доод Цагаан, на примере колонки DN1.

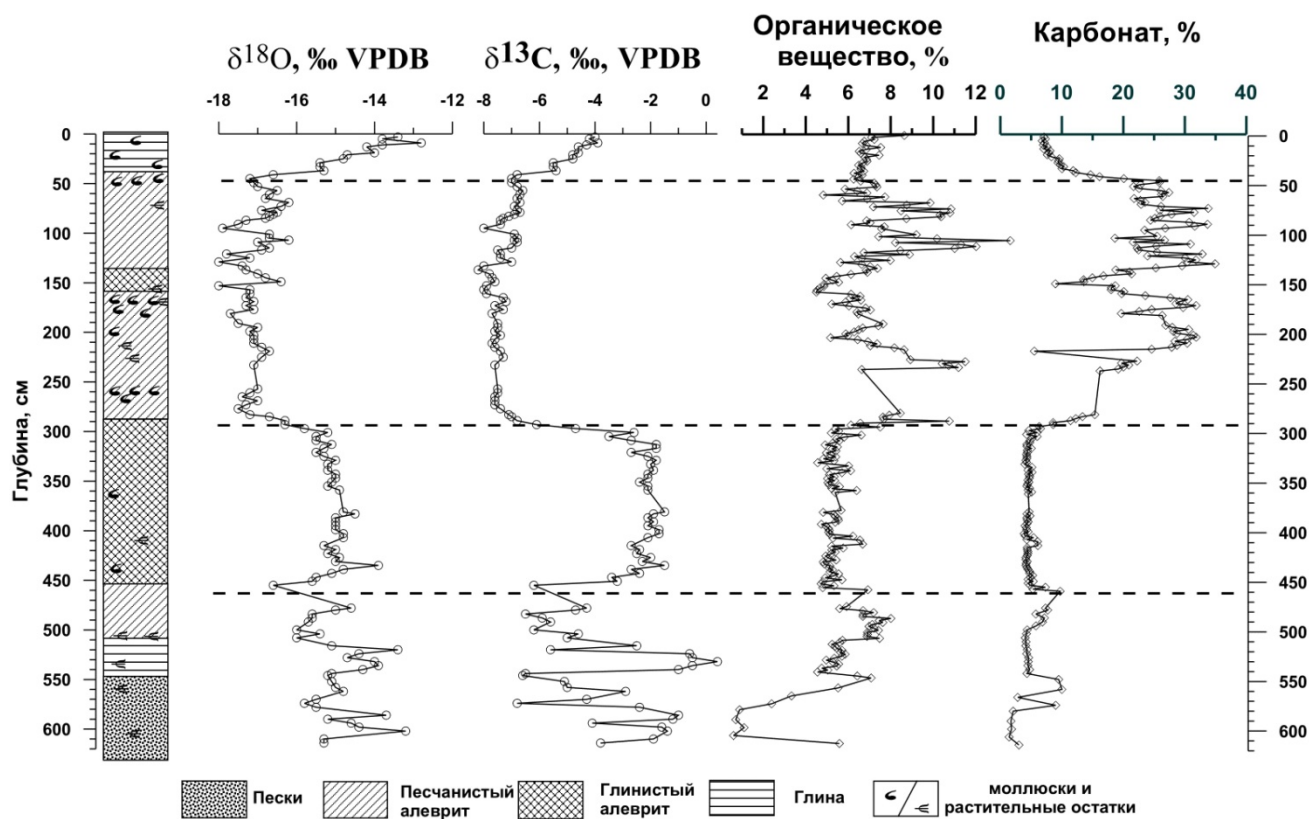


Рис 1. Литологическое строение осадка, кривые распределения органического вещества, карбоната и изотопного состава углерода и кислорода донного осадка оз. Доод (колонка DN1)

Как видно из графиков, характер распределения органического вещества, карбоната, а также значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в интервале 645-455 см более сложный. Если значение $\delta^{13}\text{C}$ колеблется от -7.2‰ до 0.4‰ , то величина $\delta^{18}\text{O}$ варьирует от -16‰ до -13‰ . Содержание органического вещества и карбоната сравнительно низкое, в среднем 3.8% и 4.8% соответственно. Исходя из выше изложенного, можно предполагать, что нижняя часть разреза (зоны I-III) отлагались под влиянием достаточно нестабильного климата. Озеро имело низкий уровень, даже периодически высыхало.

На кривых распределения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ отчетливо выделяется интервал 455-290 см с повышенными значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$. Их средние величины -15.1‰ и -2.3‰, соответственно. Содержания органического вещества и карбоната сравнительно невысокие, но очень постоянные, в среднем 5.4% и 4.7%, соответственно. Все это свидетельствует о том, что накопление глинистого алеврита мощностью 1.65 м зоны IV происходило под влиянием стабильного сухого и холодного климата. Уровень воды озера был по-прежнему низкий. Минерализация озера была невысокой, что подтверждается сравнительно низкой долей неорганического карбоната [Oyunchimeg et al., 2010].

В интервале 290-42 см (зона V) наблюдается область пониженных значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ (-16.9‰ и -7.0‰). Содержания органики и карбоната резко возрастают по сравнению с зоной IV. Их содержание колеблется в диапазонах 6-11% и 15-30% соответственно. Сравнительно легкий изотопный состав углерода и кислорода (разница 5‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и 2‰ для $\delta^{18}\text{O}$) показывает, что в это время был теплый и влажный климат, который привел к повышению уровня озера и его продуктивности. Происходило увеличение минерализации воды, поскольку озеро в этот период не имело стока, о чем свидетельствует соотношение $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$. Под воздействием увеличения влажности климата озеро переходило из мелководного в более глубоководное состояние, что подтверждается широким развитием планктонных диатомей [Ugantsetseg, Narantsetseg, 2010].

В верхнем алевритовом слое (42-0 см) наблюдается резкий переход от более легкого изотопа к тяжелому ($\delta^{18}\text{O}$: от -16.6‰ до -13.4‰, $\delta^{13}\text{C}$: от -6.8‰ до -4‰). Содержание карбоната резко уменьшается до 7% по сравнению с нижележащим слоем. Одновременное утяжеление изотопа углерода и кислорода показывает, что климат имел неуклонный тренд на аридизацию.

Таким образом, вариации изменения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ вместе с другими геохимическими записями донного осадка оз. Доод позволяют выделить по крайней мере 3 четко выраженные периода аридизации и увлажнения климата региона. Полученные данные и их сопоставление с записями из озер Гун и Угии свидетельствует о том, что развитие озер Северной Монголии определялось в основном климатическими изменениями и во многом зависело от регионального уровня влажности.

Авторы благодарны академику РАН, М.И. Кузьмину, доктору профессору Ч. Зангу из университета Ланьчжоу за предоставленные возможности выполнения гранулометрического и изотопно-геохимического анализов. Авторы выражают благодарность доктору профессору З. Фенгу из университета Шинжань за помощь в радиоуглеродном датировании.

Литература

Дорофеюк Н.И., Тарасов П.Е. Растительность и уровни озер севера Монголии за последние 12500 лет, по данным палинологического и диатомового анализов // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 1998. Т. 6. №1. С. 73-87.

Сpirкин А. И. О древних озерах Дархадской котловины (Западное Прихубсугулье) // Геология мезозоя и кайнозоя Западной Монголии (Труды ССМНИГЭ). 1970. Вып 2. С. 143-150.

Уфлянд А. К., Ильин А. В., Spirкин А. И. Впадины Байкальского типа Северной Монголии // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отд. Геолог. 1969. Т. 44 (6). С. 5-22.

Хосбаяр П. Донные осадки оз. Доод. В кн.: Палеогеография и палеоклимат мезозоя и кайнозоя Монголии. 2005. С. 120-128 (на монгольском языке).

Цэрэнсодном Ж. Каталог озер Монголии. – Улаанбаатар, 2000 (на монгольском языке).

Gasse F., Fontes J.C., Plaziat J.C., Carbonel P., Kaczmarek I., De Deckker P., Soulié-Marsche I., Callot & Dupeuble P.A. Biological remains, geochemistry and stable isotopes for the

reconstruction of environments and hydrological change in the Holocene lakes from North Sahara // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 1987. V.60. P. 1-46.

Gillespie A. R. and Molnar P. Asynchronism of maximum advances of mountain and continental glaciations // *Reviews of Geophysics*. 1995. V. 33. P.311-364.

Krивonogov S. K., Sheinkman V. S., Mistryukov A. A. Stages in the development of the Darhad dammed lake (Northern Mongolia) during the Late Pleistocene and Holocene // *Quaternary International*. 2005. V. 136. P. 83-94.

Krивonogov S. K., Yi. S., Kashiwaya K., Kim J.C., Narantsetseg Ts., Oyunchimeg Ts., Safonova I.Y., Sitnikova T., Kim J.Y. Solved and unsolved geological problems of the Darkhad basin, Northern Mongolia: a contribution to the 2010 Darkhad Drilling project // *Quaternary International*. 2012 (в печати).

Li H.-C., Ku T.-L. $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ covariance as a paleohydrological indicator for closed-basin lakes // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 1997. V.133. P. 69-80.

Narantsetseg Ts., Oyunchimeg Ts., Tomurhuu D., Uugantsetseg B., Idermunkh T., Krивonogov S., Kuzmin Y., Burr G. Carbon and oxygen isotopes in bulk carbonates in sediments of Dood Lake, Northern Mongolia and their climatic implications // *Mongolian Geoscientist*. 2011. № 37. P.144-151.

Oyunchimeg Ts., Uugantsetseg B., Tomurhuu D., Narantsetseg Ts., Krивonogov S. and Idermunkh T. Late Pleistocene and Holocene environmental changes from sediment records of the Lake Dood (Darhad Basin) in Northern Mongolia. Abstract volume of the 8th international Symposium on Environmental Processes of East Eurasia, Asian monsoon changes and interplay of high and low latitude climates, 2010. Kunming, China. P. 19-20.

Prokopenko A.A., Bonvento V.J. Carbonate stable isotope signals in the 1-Ma sedimentary record of the HDP-04 drill core from Lake Hovsgol, NW Mongolia // *Quaternary International*. 2009. V. 205. P. 53-64.

Talbot M.R. A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotope ratios in primary lacustrine carbonates // *Chemical Geology*. 1990. V.80. P. 261-279.

Thijs Van der Meeren, Emi Ito, Charles Umbanhowar, Avcery Shinneman, Koen Martens, Dirk Verschuren. A Late-Holocene record of a dune-blocked lake in Western Mongolia. In: *Ostracoda (Crustacea) as paleoenvironmental proxies for Late-Holocene climate variability in Western Mongolia*, Ghent University, Faculty of Sciences, 2011. P. 171-196

Uugantsetseg B., Narantsetseg Ts. Diatoms in sediment of Dood Lake as indicators of pale climate changes, 1st International Conference «Survey of Mongolian aquatic ecosystems in a changing climate: Results, new approaches and future outlook», 2010. Ulaanbaatar, Mongolia. P. 56.

Wang R.L., Scarpitta S.C., Zhang S.C., Zheng M.P. Later Pleistocene/Holocene climate conditions of Qinghai-Xizhang Plateau (Tibet) based on carbon and oxygen stable isotopes of Zabuye Lake sediments // *Earth and Planetary Science Letters*. 2002. V. 203. P. 461-477.

Znang Ch., Zhai X., Wang W and Feng Z. The Holocene environmental records about the Gun nuur and Ugii nuur in the Mongolia Plateau, Abstract volume of the 7th international Symposium on Environmental Changes in East Eurasia and Adjacent Areas-high resolution records of terrestrial sediments, Mongolia, 2008. P. 56-58.

Znang Ch., Zheng M., Prokopenko A., Mischke S., Gou X., Yang Q., Zhang W. and Feng Z. High-resolution records of the Holocene paleoenvironmental variation reflected by carbonate and its isotopic compositions in Bosten Lake and response to glacial activities. *Acta Geologica SINICA // Journal of Geological Society of China*. 2009. V. 83. № 6. P. 1101-1115.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТОРФЯНИКОВ В ДОЛИНЕ Р. СОЖ В ПРОЦЕССЕ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Оношко М.П.

Государственное предприятие «БелНИГРИ», г. Минск, e-mail: onoshko@geology.org.by

Исследование химического состава голоценовых органогенных отложений проведено на примере торфяников (участки Присно и Новоселки, Ветковский район, Гомельская область), сформированных в ложбине стока вод поозерского времени на правобережье среднего Сожа.

Формирование торфяников шло с конца атлантического (АТ) и на протяжении суббореального (SB) и субатлантического (SA) времени. На участке Присно вскрытая единая толща отложений ($> 1,5$ м), представленная ольхово-осоково-травянистым торфом разной степени разложения (от 45-55% сверху до 35-45% внизу), отложившаяся в АТ+SB (подошва торфяника 6300 ± 20 лет, IGSB-478; кровля – 2640 ± 140 лет, IGSB – 480). По уч. Новоселки вскрыты два торфяных горизонта: на глубине 0,3-0,7 м торф древесный, хорошо разложившийся (35-45%), с остатками стволов деревьев, отложившийся в SB-3+SA-1 (1880 ± 100 лет, IGSB-476); на глубине 1,05-1,15 м находится кровля второго погребенного торфяника (SB-1, 4260 ± 112 лет, IGSB-481), более разложившегося (45-55%), с остатками древесины. Между этими отложениями залегает супесь, в нижней части запесоченная, в верхней – заиленная.

При исследовании геохимической эволюции отложений использовалось сопоставление химической стратификации осадочной толщи с их палинологическими спектрами, анализировалась степень вариации геохимической среды, зафиксированной в уровнях концентраций $C_{орг.}$, макро- и микроэлементов.

В отложениях отмечены близкие к нейтральным значения pH – 5.57-5.96 и лишь в прибортовой части ложбины у д. Присно в кровле торфяника pH среды снижается за счет поступления кислых растворов из вышележащих отложений. С увеличением возраста отложений во всех разрезах зафиксировано изменение среды в сторону увеличения pH до 6.20-6.80. Прослеживается зависимость кислотности торфа от содержания Са – основного нейтрализатора кислых органических групп и угольной кислоты. Гидролитическая кислотность изменяется от 28.7 до 145 мг-экв/100 г почвы. Более высокие ее значения зафиксированы по уч. Новоселки, при этом в более ранних осадках этот показатель несколько уменьшается. Емкость поглощения изученных органогенных отложений изменяется от 30.9 до 147.2 мг-экв/100 г почвы. Зависимости емкости поглощения от степени разложения торфа не установлено. Снижение этого показателя зафиксировано с увеличением возраста отложений.

Особенности состава торфяных отложений суммарно выражаются в их зольности. Сама зольность торфа является не столько геохимическим, сколько геолого-геоморфологическим показателем развития торфяника. Обуславливается она привнесением извне терригенного материала (глинистого, песчаного) и формирующимися внутри торфяной залежи новообразованиями. Зольность обследованных торфов изменяется в пределах 10.7-57.0% при среднем 35.5. Наиболее зольные торфа по участку Присно, средние значения этого показателя отложений участка Новоселки составляют 28.7%.

Основными компонентами зольной части торфов ложбин древнего стока являются Si, Al, Fe, Са, окислы которых составляют 61.4-92.9 при среднем 85.1% зольного остатка. Главными золообразующими компонентами выступают Si, Са и только в прибортовой части ложбины участка Присно на второе место выходит Fe. Высокая кремнеземистость торфяников Беларуси связана с особенностями состава пород четвертичного покрова [Геохимия ..., 1971]. Это не исключается и для торфяных отложений обследованных участков. Максимальные содержания SiO_2 в припойменной части участка Присно 30.0%. В профильном его распределении здесь максимум отмечен в подошве погребенного

торфяника, минимум – в средней части торфяных отложений. Не совпадает с вышеописанным распределением SiO_2 в прибортовой части ложбины. Максимум отмечен в кровле погребенного торфяника с постепенным снижением к подошве. В центральной части ложбины, где торфяник выходит на дневную поверхность, максимум SiO_2 фиксируется в верхних 5 см с постепенным снижением с глубиной. Такое распределение SiO_2 по разрезам свидетельствует о двух путях его поступления: привнос взвешенных минеральных частиц водой, не исключается и воздушное поступление, и как результат растворения и выноса SiO_2 щелочными карбонатными водами (последнее в припойменной части ложбины). По участку Новоселки более высокое содержание SiO_2 во втором, более древнем, погребенном торфянике. В вышележащем торфянике содержание кремнезема на порядок ниже.

Среднее содержание Al_2O_3 в торфе 3.6% (пределы – 0.4-7.8). Его содержание нарастает пропорционально зольности. Рост концентраций алюминия здесь обуславливается главным образом внешними причинами (осаждение с пылевато-илистым материалом). Для припойменной части уч. Присно значительную роль имеют также и слагающие породы. Алюминий в торфах связан с тонкодисперсной фракцией. Анализ алюмокремниевого модуля $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ показал, что в прибортовой и центральной частях ложбины стока (уч. Присно) повышение этого модуля с глубиной идет на фоне снижения зольности торфа, что свидетельствует о распаде терригенных минералов и выносе кремнезема в больших количествах, чем алюминия. Для припойменной части ложбины механизм миграции другой, источником поступления помимо внешнего являются и нижележащие породы.

Величины $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ указывают на возможность преобладания определенной формы алюминия в отложениях. В исследуемых образцах этот показатель не превышает 0.20-0.40, что свидетельствует об отсутствии его соединений типа свободных окислов. По полученным результатам большая часть алюминия (от 60 до 100% от валового содержания) мигрирует в коллоидной форме. По участку Новоселки есть различия по данной форме между разновозрастными торфами – 60.0 и 4.5%, снижение – в более ранних отложениях.

Содержание CaO по участкам колеблется от 2.4 до 17% при среднем 5.3%. По участкам, как отмечалось выше, этот показатель выходит на второе место среди компонентов неорганической части отложений. Ниже 4% CaO в торфяных отложениях центральной и прибортовой частей участка Присно, хотя внутризалежные колебания достигают 4% и выше. В центральной части ложбины максимум CaO находится в нижних слоях, в припойменной части – в кровле торфяников, в прибортовой – в средней, при минимуме в кровле и подошве. Минимум CaO в последнем случае в кровле связан с ожелезнением отложений, а в подошве снижение карбонатов обусловлено запесочиванием отложений.

Среднее содержание Fe_2O_3 3.08% при значительных колебаниях. По отдельным частям ложбины уч. Присно различия в содержаниях существенны, при близком к среднему в центральной части и увеличению в 1.7 раза в припойменной и в 2.5 – в прибортовой. Миграция железа на 54-80% связана с коллоидной формой. Концентрирование железа в торфяных залежах обусловлено его поступлением в виде твердой взвеси и за счет выноса из подстилающих пород. Поступление Fe с грунтовой водой приводит к образованию ожелезненных торфов, что отмечено в прибортовой части ложбины участка Присно. В виде минеральных накоплений сконцентрирована незначительная часть от общего содержания железа. Основная его масса связана с гумусовыми кислотами торфа. Среди минеральных форм преобладают гидроокислы (гетит, гематит, магнетит), а в ряде случаев фосфаты (вивианит) и карбонаты (сидерит). Наличие фосфатов железа, представленного вивианитом, зафиксировано во многих местах ложбины стока уч. Присно.

Сопоставление состава органогенных отложений двух участков показывает совпадение геохимических рядов концентраций элементов, что свидетельствует о едином материале, поступающем с водосбора, и близости условий формирования голоценовых отложений в ложбине стока.

Геохимическая специфика органогенных отложений по участкам проявляется в их обогащении Ca (кларк концентрации КК по А.П. Виноградову 1.8-5.3), Zr (1.4-3.4), V (1.3-

5.0), нижекларковыми содержаниями остальных элементов, за исключением Cu на уровне кларка. В средней части торфяника по уч. Присно (в сравнении с его кровлей) отмечено накопление в 2.2 раза Mn, Pb (в 1.7), Ni (в 2.3), V (в 5.1), Cu (в 2.0), Zr (в 1.6). В подошве торфяника (по сравнению с кровлей) увеличены концентрации Cr (в 6.4), Ti (в 2.3), Fe (в 2.2).

Поведение микроэлементов в разновозрастных торфяниках, разделенных минеральными отложениями, различно. В кровле органических отложений SA-времени (1880±100 лет) накопления химических элементов не зафиксировано. В самом торфянике концентрации микроэлементов по сравнению с супесью резко снижены, что связано с залегающим здесь древесным типом торфа. К подошве торфяного горизонта концентрации микроэлементов возрастают, но максимумы отмечены в нижележащей оторфованной супеси. В кровле SB-отложений с возрастом 4260±112 лет также зафиксировано повышение содержания микроэлементов. Для разреза здесь отмечены максимумы содержания Ni, Cr, V, Cu и значительный по сравнению с SA-отложениями рост концентраций Ti (в 20 раз), Zr (в 5.5 раза) и Mn (в 2.2 раза).

В сопоставлении с данными по торфяникам Беларуси [Геохимические ..., 1969] содержание химических элементов в органогенных отложениях участков значительно выше. Высокие местные кларки концентрации (ККм), рассчитанные по отношению к голоценовым кларкам отложений бассейна Днепра [Петухова, Кузнецов, 1999], особенно по уч. Присно (таблица).

Эволюция химического состава торфяных отложений ложбин древнего стока в голоцене (среднее Посожье, участок Присно – Новоселки), макроэлементы – % на абсолютно сухое вещество, микроэлементы – мг/кг

Геохимич. показатель	АТ			SB			SA		
	содержание	КК	ККм	содержание	КК	ККм	содержание	КК	ККм
OB	55.3			64.5			73.5		
Pb	9.7			6.2	0.6	-	8.6	0.9	-
Ni	29.3	0.7	5.9	15.6	0.4	3.1	11.8	0.3	2.4
Co	6.4	0.8	-	9.2	1.1	-	3.1	0.4	-
Cr	34.2	1.7	4.3	20.6	1.0	2.6	9.1	0.5	1.1
V	46.2	4.6	10.3	27.4	2.7	6.1	7.9	0.8	1.8
Mn	450	0.5	12.9	387	0.5	11.1	350	0.4	10.0
Ti	1927	0.4	17.5	1550	0.3	14.1	643	0.1	5.8
Zr	95	3.2	3.0	70	2.3	2.2	49	1.6	1.5
Cu	42.1	2.1	9.4	31.4	1.6	6.9	15.9	0.8	3.5
SiO ₂	22.0	0.3	9.2	17.2	0.2	7.2	11.8	0.2	4.9
Al ₂ O ₃	5.7	0.4	8.1	4.2	0.3	6.0	2.2	0.2	3.1
Fe ₂ O ₃	5.4	1.0	3.9	2.1	0.4	1.5	2.7	0.5	1.9
CaO	5.7	3.0	1.5	5.4	2.8	1.5	4.1	2.2	1.1
MgO	0.6	0.2	1.5	0.6	0.2	1.5	0.6	0.2	1.5
K ₂ O	0.5	0.3	6.2	0.5	0.3	6.2	0.3	0.2	3.7
SiO ₂ : Al ₂ O ₃	3.8			3.6			5.0		
SiO ₂ :R ₂ O ₃	1.8			1.8			2.0		
CaO: MgO	11.2			11.0			7.6		
Сумма м/э	2640			2117			1098		

Здесь четко проявилось влияние различных факторов на миграцию и концентрацию микроэлементов по частям ложбины стока: делювиального сноса и речного наноса по западной и восточной частям ложбины соответственно, биогеохимических процессов в центре ложбины, литологического фактора, который наиболее проявлен в припойменной

части, где величины KK_M ряда элементов на порядок выше, чем в среднем по ложбине, что отмечено для Ti, Zr, V, Cu. Исходя из вышеизложенного, можно констатировать, что органогенные отложения атлантического времени характеризуются максимальными концентрациями химических элементов. Особенно высокие кларки концентрации, в т.ч. и местные (KK_M), у Mn, Ti, V, Si, Al и Ni. В связи с последующим похолоданием в суббореальный период концентрации макро- и микроэлементов в отложениях снизились, но величины KK_M при относительном снижении остались высокими, особенно для Ti, Mn, а для K в тех же пределах, что и в АТ-время. Отложения субатлантического времени характеризуются дальнейшим снижением содержания химических элементов, особенно V, Cr, Cu, Ti. По Ni, Mn, CaO и MgO эти отложения близки к SB. Для Pb и Fe зафиксирован рост концентраций в SA.

В составе органического вещества (ОВ) отложений наиболее важную геохимическую функцию выполняют гумусовые вещества, представленные гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК). Органическое вещество в отложениях торфа имеет гуматный ($C_{ГК}:C_{ФК} > 2$) и фульватно-гуматный (1.2-1.7) тип. В прибортовой части участка Присно в кровле торфяника соотношение $C_{ГК}:C_{ФК}$ уменьшилось до 0.84-0.98 (гуматно-фульватный тип ОВ).

Содержание ГК в торфе составляет 26.1% от $C_{общ}$, при этом в едином массиве торфяника с глубиной идет возрастание содержания ГК, а в разновозрастных горизонтах торфа в более древних содержание ГК несколько снижается. Но тенденция увеличения ГК в составе ОВ с возрастом сохраняется. Содержание ФК в торфах 7.0-21.1%. В составе ОВ отложений, в отличие от ГК, с увеличением возраста идет их снижение. Количество негидролизуемого остатка в торфах, по сравнению с минеральными отложениями, более высокое (4.6 и 0.5-0.9% соответственно). С возрастом количество негидролизуемых веществ в составе ОВ отложений снижается в 1.3-2.1 раза.

Среди ГК по уч. Присно в торфяных отложениях преобладает фракция 2, представляющая гуматы Ca. Из ФК преобладают свободные и связанные с подвижными формами полуторных оксидов (фракции 1a и 1). По участку Новоселки, отмечено преобладание свободных ГК, ФК и ФК-соединений с подвижными гидратами полуторных оксидов. Ведущими фракциями ГК с увеличением возраста отложений торфа являются фракция ГК-1 (53.8-79.3%) и фракции ФК-1 и ФК-1a (53.0-72.9%).

Таким образом, на протяжении голоценового времени от АТ и до SA-3 в органогенных отложениях наблюдается накопление ОВ, при этом концентрации химических элементов в них снижаются. Групповой состав ОВ свидетельствует, что с увеличением возраста отложений в составе ОВ увеличивается количество ГК и снижается ФК и негидролизуемых веществ. Для органогенных отложений АТ-времени характерен гуматный тип ОВ ($C_{ГК}:C_{ФК} > 2$) и преобладание фракции 2, связанной с Ca. В отложениях SB состав ОВ гуматный, и с увеличением возраста гуматность растет (SB-3 – 2.2 и SB-1 – 2.8). Преобладающей фракцией является фракция-1 (свободных кислот). В органогенных отложениях SA-времени состав ОВ изменяется от гуматно-фульватного (0.89) типа до гуматного (3.7), при этом для первого типа характерно преобладание фракции гуматов Ca, для второго – свободных кислот; в неорганогенных – он фульватно-гуматный (1.2) с ведущей фракцией свободных кислот.

Литература

Геохимия озерно-болотного литогенеза / Под ред. К.И. Лукашева. – Мн.: Наука и техника, 1971. – 284 с.

Геохимические провинции покровных отложений БССР / Под ред. К. И. Лукашева. – Мн.: Наука и техника, 1969. – 476 с.

Петухова Н.Н., Кузнецов В.А. Региональные кларки химических элементов в голоценовых почвах речных долин Беларуси // Доклады НАН Беларуси. 1999. Т. 43. № 5. С. 90-93.

ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ И БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСАДКОВ ОЗЕРА ДООД НУР И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Оюунчимэг¹ Ц., Кривоногов² С., Наранцэцэг¹ Ц., Томорхуу¹ Д.

¹*Институт геологии и минеральных ресурсов Монгольской академии наук,
e-mail: oyun_tse@yahoo.com*

²*Институт геологии и минералогии им.В.С. Соболева СО РАН, г Новосибирск*

Исследование озера Байкал и других континентальных озер доказывают, что содержание общего органического углерода (ТОС) и общего азота (ТН), которые считаются водными и почвенными продуктами, являются индикаторами изменения палеоклимата [Прокопенко и др., 2001; Matsumoto et al., 2003]. В настоящей работе представлены результаты биогеохимических исследований коротких кернов из озера Доод (Цагаан) Нур, которые были получены в 2005 году в рамках Соглашения между Сибирским отделением Российской Академии наук и Академии наук Монголии.

Предшествующие исследователи [Дорофеев, Тарасов, 1998; Хосбаяр и др., 2005] показали, что осадки озера Доод Нур накапливались в течение голоцена. Материалом для нашего исследования послужили три керна (1-3), полученных в разных частях озера: Керн 1 51°24'26.0''N, 99°19'30.7''E; керн 2 50°23'43.4''N, 99°21'33.7''E; и керн 3 51°24'03.0''N, 99°21'17.07''E. Длина кернов 6.75 м, 3.80 м и 1.50 м, соответственно, Глубина воды 3.5, 3.5 и 7 м, соответственно. Уровень озера 1538 м над у.м.

Нами было выполнено геохимическое исследование керна 1, который хорошо датирован радиоуглеродным методом и характеризует последние 10 тысяч лет [Krivonogov et al., 2012]. Осадки озера Доод Нур состоят из тонкозернистых песков, глинистых алевритов, песчанистых илов и алевритистых глин. Состав верхней части осадков (0-3 м) более изменчив, чем состав нижней (3-6.75 м). Кривые общего органического углерода и азота керна 1, очень сходны между собой. Содержание ТОС в осадках колеблется от 1.32 до 6.59%, а азота 0.139-0.512%. В верхнем интервале эти параметры изменяются в более широком диапазоне, чем в нижнем интервале. Нижний интервал характеризуется низкими содержаниями ТОС и ТН (0.19-2.36% и 0.01-0.21%, соответственно).

Таким образом, охарактеризованные интервалы отражают разные условия осадконакопления в течение голоцена. Мы объясняем эти различия эволюцией озера. Осадки нижнего интервала накапливались в крупном водоеме, занимавшем значительную часть Дархадской впадины, а осадки верхнего интервала отражают условия термокарстового озера, каковым является современный Доод Нур [Krivonogov et al., 2012].

Литература

Дорофеев Н.И., Тарасов П.Е. Растительность и уровни озер севера Монголии за последние 12500 лет, по данным палинологического и диатомового анализов // Стратиграфия, геологическая корреляция. 1998. Т.6. №1. С.73-87

Прокопенко А. А., Карабанов Е. Б., Кузьмин М. И., Вильямс Д. Ф. Причины раннего оледенения сибиря при переходе от казанцевского климатического оптимума к зырянскому ледниковому периоду (результаты изучения донных осадков озера Байкал) // Геология и геофизика 2001. Т. 42. №1-2. С. 64-75

Хосбаяр П. Монгол орны Мезой ба Кайнозойн эриний эртний газар зүй, уур амьсгал. 2005. 120-128

Matsumoto, G. In., Chizu Fujimura, Koji Minoura, Takamatsu, N., Tetsuo Takemura, Susumu Hayashi, Koji Shichi and Kawai, T. Paleoenvironmental Changes in the Eurasian Continental Interior during the last 12 Million Years Derived from Organic Components in Sediment Cores (BDP-96 and BDP-98) from Lake Baikal: Lake Baikal, 2003. P. 75-94.

Krivonogov S. K., Sangheon Yi., Kenji Kashiwaya, Jincheul Kim, Narantsetseg T., Oyunchimeg T., Safonova I., Sitnikova T., Yujong Kim. Solved and unsolved geological problems of Darhad Basin, Northern Mongolia: a contribution to the 2010 Darhad Drilling Project. 2012. (submitted for publication).

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЗОЛ УГЛЕЙ ТЭЦ БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА (БЦБК)

**Парадина¹ Л.Ф., Павлова² Л.А., Чупарина² Е.В., Пахомова² Н.Н., Алешкова¹ О.В.,
Хахураев¹ О.В., Сутурин¹ А.Н.**

¹ *Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, e-mail: paradina@lin.irk.ru*

² *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: pavpla@igc.irk.ru*

Скопившиеся десятилетиями отходы целлюлозно-бумажного производства и теплоэнергетики г. Байкальска занимают значительные площади и наносят существенный вред окружающей среде. Определение способов утилизации отходов – насущная проблема сегодняшнего дня. Так как в зависимости от вида угля, его месторождения, способа сжигания на выходе получается совершенно разная зола, то задача утилизации такого вида отходов требует первоначального исследования химического и минерального состава золошлаковых материалов (ЗШМ), морфологии зольных частиц. Только тогда можно выбрать способ использования ЗШМ, при котором вариации состава золы не критично влияют на свойства конечного продукта, либо технология утилизации предусматривает разделение состава золы на полезные составляющие, используемые по своему назначению.

В представленной работе золошлаковые смеси из карт-накопителей ТЭЦ БЦБК после предварительной подготовки были изучены с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) и рентгеноспектрального электронно-зондового анализа (РСМА). Для определения валового химического состава золы и отдельных ее фракций выбраны 2 метода: ИСП-МС и РФА. Спектры измерены, соответственно, на квадрупольном масс-спектрометре “Agilent 7500” (фирма Agilent Technologies) и рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией S4 Pioneer фирмы Bruker (Германия). Анализы выполнены по разработанным авторами методикам. Оценка правильности определения элементов в золе проведена с помощью стандартных образцов состава золы бурого угля Азеза ЗУА-1 (ГСО 7177-95) и золы угля КАТЕКа (ГСО 7125-94). Результаты анализа СО ЗУА-1 и золы ТЭЦ БЦБК представлены в табл. 1. Сравнение измеренных значений с аттестованными характеристиками для ЗУА-1 показало, что в результатах ИСП-МС и РФА значимые систематические погрешности отсутствуют. Относительные стандартные отклонения S_r , характеризующие повторяемость определений, вблизи предела обнаружения не превышали 20 % отн.

Зола ТЭЦ БЦБК кремнисто-глиноземистая тонкозернистая, близка по составу к стандартному образцу золы азейских углей [Бойко, Сутурин, 1994]. Кальций-магний модуль золы и концентрации микроэлементов низкие, содержание же железистых фракций высокое. Отсутствие значимых значений кальция и магния определяет среду, создаваемую золой из отстойников, как слабощелочную или нейтральную. Золой углей специфичны по ванадию, меди, иттрию, цирконию, барию, стронцию, эти микроэлементы типоморфны для азейских углей. В них не обнаружено повышенных содержаний свинца, мышьяка, кадмия и других токсичных элементов и тяжелых металлов. Уран и торий по своим концентрациям соответствуют фоновым значениям для байкальского региона.

Для изучения минерального состава и структуры фракций золы использован метод РСМА. Анализ выполнен на микроанализаторе JXA8200 (JEOL Ltd, Япония). Частицы наклеены на углеродную пленку, не полированы. На качественном уровне распределение F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Zr показано с помощью карт распределения по заданной площади рентгеновского излучения, а также обратно-рассеянных (COMPO) и вторичных (SEI) электронов. Содержания элементов в частицах определены с помощью энергодисперсионного спектрометра EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония) по программе из программного обеспечения микроанализатора JXA8200. Расчет концентраций проведен с учетом определения всех элементов, присутствующих в анализируемом объеме.

Таблица 1. Результаты определения содержания элементов в СО ЗУА-1 и золе из золошламоотстойников БЦБК (n = 3, P = 0.95)

Компо-нент	Стандартный образец золы ЗУА-1			Зола БЦБК	
	ИСП-МС	РФА	Аттестованное значение	ИСП-МС	РФА
Содержание, %					
Na ₂ O		0.15±0.02	0.14 ± 0.01		0.14±0.01
MgO		1.38±0.43	1.48 ± 0.08		1.24±0.02
Al ₂ O ₃		27.18±0.08	27.07 ± 0.33		22.41±0.86
SiO ₂		59.46±1.00	58.68 ± 0.26		41.88±0.58
P ₂ O ₅		0.040±0.016	(0.064)		0.158±0.012
SO ₃		0.134±0.036	(0.018)		0.213±0.009
K ₂ O		0.53±0.04	0.59 ± 0.03		0.88±0.02
CaO		4.99±0.52	4.88 ± 0.19		6.67±0.03
TiO ₂		0.601±0.002	0.60 ± 0.02		0.591±0.030
MnO		0.053±0.004	0.059 ± 0.004		0.166±0.020
Fe ₂ O ₃		5.08±0.21	5.48 ± 0.12		14.04±0.39
Содержание, мг/кг сухого вещества					
Be	9.58± 0.22		11 ± 2	7.30 ± 0.25	
Sc		23 ± 6	27 ± 5		25 ± 3
V	135.9 ± 3.8	140 ± 4	145 ± 15	198.1 ± 8.5	172 ± 9
Cr		102 ± 10	99 ± 8		187 ± 9
Co	23.51 ± 0.55	26 ± 3	25 ± 4	34.69 ± 1.23	56 ± 9
Ni		65 ± 3	66 ± 10		79 ± 6
Cu		180 ± 12	176 ± 18		182 ± 12
Zn	78.8 ± 1.3	84 ± 14	77 ± 13	74.2 ± 1.9	78 ± 3
Ga	23.96 ± 0.30		(21)	15.60 ± 0.30	
Ge	3.14 ± 0.08		(2.7)	7.94 ± 0.31	
Rb		26 ± 15	22 ± 3		34 ± 6
Sr	395.5 ± 5.1	350 ± 74	403 ± 33	885.0 ± 17.5	760 ± 27
Y	77.38 ± 1.79	92 ± 9	87 ± 17	97.04 ± 3.42	109 ± 9
Zr		320 ± 22	330 ± 20		411 ± 27
Nb	38.58 ± 0.68	36 ± 4	34 ± 6	21.45 ± 0.58	23 ± 4
Mo	6.80 ± 0.10		7.4 ± 1.3	6.46 ± 0.15	
Cd	0.37 ± 0.03			0.52 ± 0.07	
Sn	9.77 ± 0.15		11 ± 2	4.09 ± 0.10	
Cs	2.89 ± 0.58		(3.3)	3.97 ± 1.21	
Ba	267 ± 4	278 ± 10	280 ± 40	457 ± 11	440 ± 25
La	66.19 ± 1.17		70 ± 10	94.32 ± 3.01	
Ce	130.56 ± 2.53		138 ± 25	207.31 ± 6.13	
Sm	14.71 ± 0.14		(15)	20.92 ± 0.32	
Eu	1.827 ± 0.030		(2.6)	3.874 ± 0.097	
Yb	9.778 ± 0.123		7.8 ± 1.3	10.839 ± 0.331	
Hf	13.96 ± 0.26		(13)	16.41 ± 0.46	
Pb	34.41 ± 0.47	39 ± 7	35 ± 6	22.05 ± 0.46	15 ± 5
Th	49.032±1.069		(45)	45.023 ± 1.499	
U	16.805±0.242		(15)	14.899 ± 0.327	

Примечание: значения в скобках даны как ориентировочные

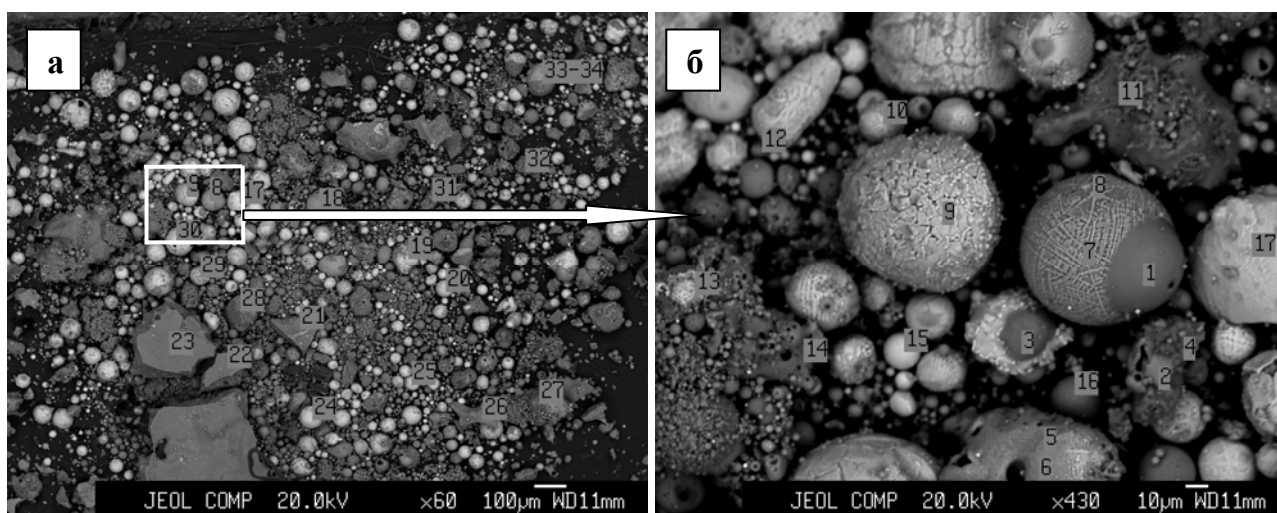


Рис. 1. Изображение в обратно рассеянных электронах золы угля ТЭЦ БЦБК. а – общий вид, б – увеличенный фрагмент. Цифрами обозначены номера точек, в которых выполнялся количественный анализ.

Таблица 2.

Элементный состав частиц золы, масс. %

Оксид	Номер точки на рисунке									
	21*	23*	1**	3**	5**	9**	10**	12**	15**	16**
SiO ₂	41.59	52.88	31.69	52.67	14.74	1.17	2.24	2.25	1.14	20.75
FeO	14.76	4.93	5.36	1.18	54.53	97.00	90.02	71.68	94.72	43.48
Al ₂ O ₃	26.04	26.76	28.17	42.41	13.23	1.04	4.47	3.19	1.50	22.72
CaO	12.25	11.51	28.47	0.83	3.84	н. о.	1.20	13.71	0.88	5.40
SO ₃	0.60	0.53	н. о.	0.48	н. о.	н. о.	<0.15	н. о.	<0.26	0.47
F	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
MgO	0.94	1.12	4.18	0.35	1.74	0.40	0.82	0.31	<0.30	1.56
TiO ₂	<0.13	0.74	1.30	<0.22	0.78	н. о.	<0.28	2.22	н. о.	3.88
K ₂ O	2.16	1.53	н. о.	0.70	0.51	<0.08	н. о.	н. о.	<0.10	0.47
Na ₂ O	0.34	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	1.40	<0.25	н. о.
ZnO	н. о.	н. о.	н. о.	0.53	5.80	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
Cl	<0.10	н. о.	н. о.	<0.12	0.31	<0.12	н. о.	0.34	<0.09	н. о.
CuO	н. о.	н. о.	н. о.	0.41	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
P ₂ O ₅	н. о.	н. о.	0.42	н. о.	н. о.	<0.15	<0.14	1.18	0.47	<0.27
MnO	0.52	н. о.	0.32	<0.11	2.17	н. о.	<0.26	2.35	<0.30	0.99
Cr ₂ O ₃	0.56	н. о.	н. о.	н. о.	2.35	н. о.	0.41	1.56	н. о.	н. о.

Примечание: *номер точки на рис. а; **номер точки на рис. б; «н. о.» – не обнаружено.

Как видно из рис. 1а, зола – смесь округлых частиц летучей золы и остроугольных частиц шлака. Крупные частицы (>3150 мкм) имеют сложное строение, легко разрушаются при физическом воздействии. В основном, это спеки частиц разного размера, не до конца сгоревшие кусочки угля, сильно разрушенные обломки горных пород, каверны и трещины которых заполнены стеклофазой (рис. 1б). Содержание различных модификаций коксовых остатков не превышает 4%, причем, количество несгоревших частиц угля в грубодисперсных фракциях золы больше, чем в тонкодисперсных. Частицы размером $r < 125$ мкм, на долю которых приходится около 70% массы золы, в основном, представлены стекловидной алюмосиликатной фазой, имеющей вид частиц шарообразной формы размером 1-100 мкм. В отличие от шлака (табл.2) с равномерным, усредненным составом, соответствующим

химическому составу минеральной части азейского угля, в летучей золе формируются частицы, близкие к мономинеральным техногенным образованиям. Кремний, алюминий, марганец, калий, кальций образуют в золе собственные микрофазы. Железо в виде разноразмерных округлых частиц образует магнетитовую минеральную фазу. Алюминий входит в состав аморфизованных соединений с хорошо развитой поверхностью. Для золы характерно значительное содержание частиц с мелкими замкнутыми порами, которые являются результатом вспучивания расплавленной минеральной массы газами, выделяющимися при дегидратации глинистых минералов, диссоциации частиц известняка, гипса и органических веществ. Из кристаллических фаз в золах присутствует α -кварц и муллит, а также гематит.

Результаты исследований показали, что, исходя из состава и свойств, золы азейских углей БЦБК не имеют ограничений к применению в качестве наполнителя для дорожных покрытий, в строительстве, изготовлении бетона, утеплителей, аглопоритового гравия. Одним из значительных по объему использованием ЗШМ может стать строительство селезащитных сооружений, рекультивация карт-накопителей шлам-лигнина способом перемешивания с золой БЦБК.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-01135.

Литература

Бойко С.М., Сутурин А.Н. Геохимия промышленных зол углей Азейского месторождения и проблемы их утилизации // Геология и геофизика. 1994. № 2. С. 100-108.

БИОТОП И ДИЕТА ГИДРОБИОНТОВ, КАК ВАЖНЫЕ ФАКТОРЫ БИОАККУМУЛЯЦИИ РТУТИ

Пастухов М.В.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: mpast@igc.irk.ru*

Байкал является древнейшим и глубочайшим озером планеты с эндемичным животным и растительным миром. Относительно простые трофические связи в пелагической пищевой цепи Байкала, а также относительное постоянство химического состава вод озера позволяют рассматривать этот водоём, как наглядную систему для изучения природных процессов миграции и биоаккумуляции химических элементов в незагрязнённой водной среде.

Ртуть обладает чрезвычайно широким спектром и разнообразием токсического воздействия на биоту и накапливается в пищевых цепях гидробионтов преимущественно в наиболее токсичной метилированной форме [Кузубова и др., 2000; Lucotte et al., 1999]. Главную роль в реакции образования метилртути (MeHg), протекающая даже при низких содержания металла, в природных условиях играют микроорганизмы [Silver, 1984]. Образованная биохимическим путем в воде и донных отложениях водоемов, метилртуть более интенсивно аккумулируется гидробионтами. При этом у метилртути наблюдается более высокая степень проникновения через биологические мембраны, по сравнению с неорганическими формами ртути [Methylmercury..., 1990], в результате своей липофильности и возможности образования связей с клеточными белками.

Ртуть способна биоаккумулироваться по пищевым цепям водных экосистем. Концентрирование металла происходит в цепи: вода – донные отложения – биота (бентос, фито-, зоопланктон и др.) – рыбы – птицы и животные, питающиеся рыбой [Мур, Рамамурти, 1987]. Накопление ртути определяется не только скоростью прямых процессов аккумуляции

металла конкретным трофическим уровнем, но и временными характеристиками естественных биологических процессов, т.е. совокупностью абиотических и биотических факторов среды, находящихся в постоянной взаимосвязи и существенно влияющих друг на друга. К биотическим факторам следует отнести – питание (трофический статус), экологические и морфо-биологические характеристики гидробионтов, к абиотическим – гидрохимические, физико-химические и гидрологические показатели окружающей среды.

Результатам исследований содержания и распределения ртути в абиотических и биотических компонентах пресноводных водоемов в последние два десятилетия посвящено большое количество публикаций. Однако, и в настоящее время многие проблемы, касающиеся биотических и абиотических факторов, влияющих на процессы миграции, аккумуляции и трансформации ртути в гидробионтах различных трофических уровней, остаются недостаточно изученными. Целью исследований являлось изучение влияния таких факторов, как биотоп обитания и пищевое поведение гидробионтов, на аккумуляцию и распределение ртути в оз. Байкал.

Для исследования факторов, влияющих на биоаккумуляцию ртути в экосистеме озера Байкал, было выбрано десять видов рыб. Байкальские рогатковидные пелагические рыбы включали большую голомянку (*Comephorus baicalensis*), малую голомянку (*C. dybowskii*), длиннокрылую широколобку (*Cottocomephorus inermis*), желтокрылую широколобку (*C. grewingkii*), северобайкальскую желтокрылку (*C. alexandrae*). Глубоководные донные рыбы в работе представлены жирной широколобкой (*Batrachocottus nikolskii*), пестрокрылой широколобкой (*B. multiradiatus*), плоской широколобкой (*Limnocottus bergianus*), глубоководной широколобкой (*Asprocottus abyssalis*) и большой широколобкой (*Procottus major*).

Глубоководные рыбы, обитающие на дне озера, накапливают ртуть на порядок больше, чем пелагические (рис. 1). Такие значительные отличия обусловлены как разными концентрациями общей ртути в воде (0.00025 мкг/л) [Meuleman et al, 1995] и донных осадках (0.04 мкг/г) [Leermakers et al., 1996], так и процессами метилирования ртути, преимущественно проходящих в анаэробных условиях на дне озера. В объектах питания пелагических рыб (зоопланктоне, пелагических амфиподах и молоди рыб) доля MeHg заметно ниже (от 16 до 37%), чем у аналогичных глубоководных донных обитателей (от 30 до 92%), что, несомненно, сказывается и на уровне аккумуляции MeHg рыбами из разных биотопов (рис. 1).

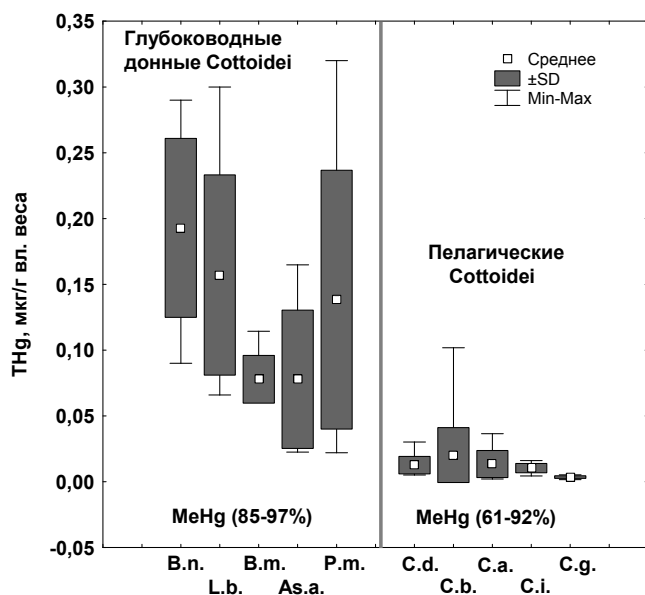


Рис. 1. Биоаккумуляция общей ртути (THg) байкальскими рогатковидными рыбами из различных биотопов.
 B.n. – *Batrachocottus nikolskii*,
 B.m. – *B. multiradiatus*,
 L.b. – *Limnocottus bergianus*,
 As.a. – *Asprocottus abyssalis*,
 P.m. – *Procottus major*,
 C.d. – *Comephorus dybowskii*,
 C.b. – *C. baicalensis*,
 C.a. – *Cottocomephorus alexandrae*,
 C.i. – *C. inermis*,
 C.g. – *C. grewingkii*

Накопление ртути байкальскими амфиподами, занимающими различные экологические ниши, прежде всего, зависит от их диеты, а, следовательно, и от их трофического уровня [Perrot et al., 2012]. Так, например, представители рода *Ommatogammarus*, являясь облигатными некрофагами, питаются трупами погибших животных, преимущественно рыб,

которые уже содержат высокие процентные концентрации MeHg (до 95 %), имеют самые высокие уровни биоаккумуляции ртути среди амфипод (рис. 2).

В то время, как в пелагических амфиподах *Macrohectopus branickii* обнаружены самые низкие уровни аккумуляции ртути (рис. 2), т.к. объектами питания этих ракообразных является фито- и зоопланктон, накапливающие ртуть в низких концентрациях и с малой долей MeHg (8 и 16 %, соответственно).

Таким образом, на примере эндемичных обитателей оз. Байкал – рогатковидных рыбах и амфиподах, показано, как кардинально отличающаяся среда обитания – открытые воды и дно озера, влияет на уровни накопления ртути гидробионтами в неподверженном техногенному воздействию водоеме. Проведенные исследования гидробионтов оз. Байкал выявили, что биотоп обитания и объекты их питания являются основополагающими факторами биоаккумуляции ртути.

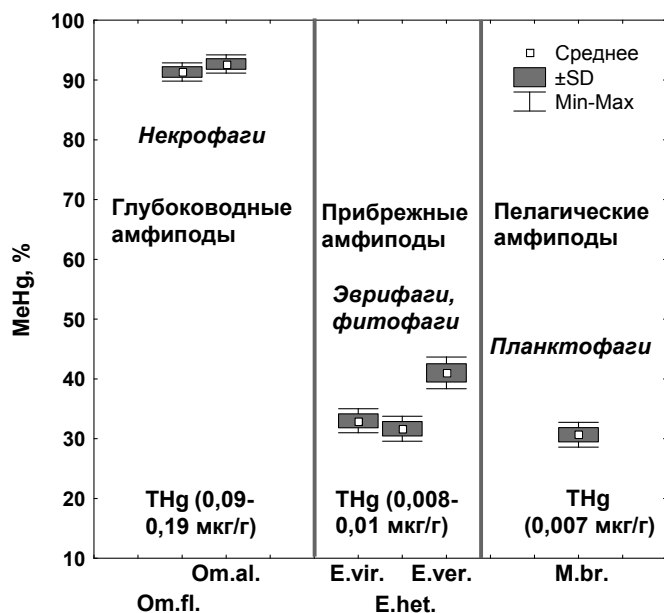


Рис. 2. Биоаккумуляция метилртути (MeHg) в байкальских амфиподах, занимающих различные экологические ниши.

Om. fl. – *Ommatogammarus flavus*,
Om.al. – *O. albinus*,
E.vir. – *Eulimnogammarus viridis*,
E.het. – *E. heterochirus*,
E.ver. – *E. verrucosus*,
M. br. – *Macrohectopus branickii*

Литература

Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Метилртуть в окружающей среде: распространение, образование в природе, методы определения. Аналитический обзор. – Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО РАН, 2000. – 82 с.

Мур Д.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. – М.: Мир, 1987. – 288 с.

Leermakers M., Meuleman C., Baeyens W. Mercury Distribution and Fluxes in Lake Baikal // In: Baeyens W., Edinghaus R., Vasiliev O. (Eds). Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – Netherlands, 1996. P. 303-315.

Lucotte M., Schetagne R., Thérien N., Langlois C., Tremblay A. Mercury in the Biogeochemical Cycle // Natural Environments and Hydroelectric Reservoirs of Northern Québec. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – 334 p.

Methylmercury (Environmental health criteria, 101) / World Health Organization (WHO). – Geneva, 1990. – 145 p.

Meuleman C., Leermakers M, Baeyens W. Mercury speciation in Lake Baikal // Water, Air and Soil Pollution, 1995. V. 80. P. 539-551.

Perrot V., Pastukhov M.V., Epov V.N., Husted S., Donard O.F.X., Amouroux D. High mass-independent fractionation of Hg in the pelagic food web of Lake Baikal (Russia) // Environmental Science & Technology, 2012. V. 46. P. 5902-5911.

Silver S. Bacterial transformations of and resistances to heavy metals / Changing metal cycles and human health. – Rept. Dahlem Workshop, Berlin, 1983. – Springer, 1984. P. 199-223.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОЛЕВЫМ ИЗМЕРЕНИЯМ ПОТОКОВ ГАЗОВ ИЗ НЕДР В АТМОСФЕРЕ

Поливцев А.В.

Киевский национальный университет имени Т.Г. Шевченко, г. Киев, a_polivtsev@ukr.net

Измерения потоков газов проводятся в Украине с целью поисков залежей нефти и газа, оценки загазованности почвенного покрова над месторождениями, а также для оценки герметичности подземных хранилищ газа. Средством измерения служит проточная емкость с сорбентом, снабженная газоулавливающей воронкой и устанавливаемая в почве или в почвоматеринских породах на фиксированное время. Дебитометры устанавливаются в короткий срок, нередко на площадях в десятки км². Расчет потоков в м³ газа с 1 м² площади за 1 секунду (СИ) производится по количеству газов, поступивших с площади воронки S и накопленных сорбентами за время T . Методики полевой дебитометрии разнообразны по применяемым сорбентам, способам их подготовки, методам дегазации, глубинам установки и другим, часто не стандартизованным показателям. Значения потоков газов, полученные разными организациями, носят относительный характер и практически не сопоставимы. В докладе рассмотрены методические сложности и предложения, направленные на унификацию измерений.

В отличие от разделительной хроматографии, в дебитометрии предпочтение следует отдавать сорбентам со значительной необратимой в нормальных Р-Т условиях адсорбцией. Тогда доля газа, не перехваченного трубкой дебитометра, будет незначительной, а потоки углеводородных и других газов-индикаторов ближе к реальным. Универсальных сорбентов многокомпонентных газовых смесей не существует, потому дебитометрную трубку целесообразно комплектовать несколькими сорбентами, способными улавливать широкий набор как известных, так и возможных индикаторов вытоков газов, ореолов и струй над залежами или флюидопроводимыми разломами. Часть летучих, поступающих в дебитометрную трубку, представлена металлопорфиринами и другими металлоорганическими соединениями. Рекомендуется использовать дебитометр для одновременного улавливания химических элементов с их последующим определением в твердой фазе сорбентов после дегазации и в фильтрах дегазатора.

Масса и характеристики сорбента, условия измерений и геометрия дебитометрной трубки, в том числе гибкой, должны соответствовать конкретной задаче измерения абсолютных значений потоков смеси газов из недр в атмосферу, а не опосредованных физических эффектов. За исключением изучения газового дыхания почвы и суточных, сезонных и иных вариаций потока, условия измерений должны минимизировать влияние циклического движения газов, в том числе биохимических и техногенных аэрозолей, вверх-вниз через трубку на протяжении времени замера вследствие перепадов давлений, температур и влажности. Атмосферные аэрозоли, к примеру, задерживаются съемным тканевым фильтром, помещаемым в трубке над сорбентом

Оптимальное расположение трубки обычно обеспечивается заглублением под верхние горизонты почв – фокус газобиохимической активности. Исходя из экономических соображений и глубины залегания первого от поверхности водоносного горизонта и верховодки, измерительное устройство помещают в зоне проявления свободных газов зоны гипергенеза. Рациональная глубина обосновывается из ландшафтно-геохимического районирования и опытных измерений. Стабильная улавливающая способность сорбентов должна сохраняться в течение всего замера (обычно от 1 до 30 суток). Место установки дебитометра предполагает малый риск естественной или техногенной дегазации сорбента. Сорбенты должны быть химически инертными по отношению к адсорбату и не приводить к изменению исходного состава адсорбированных компонентов как при замере, так и во время последующей термовакуумной дегазации. Основные природные и техногенные факторы, влияющие на эффективность полевой дебитометрии газов, сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Природные и техногенные факторы, искажающие естественную сорбцию проточных газов в дебитомерных устройствах

Факторы		Проявление фактора	Влияние на сорбент и сорбцию	Искажение значений потока газов
1	2	3	4	5
I Природные	1.1	Атмосферные осадки, увлажнение воздуха	Снижение сорбционной способности; образование слабопроницаемой корки слежавшегося сорбента в верхней и нижней частях трубки	Занижение интенсивности газового дыхания
	1.2	Переувлажнение почв поверхностными и подземными водами	То же, усиленная сорбция газов восстановительной и переходной обстановок – H_2 , H_2S , H_2Se , NH_3 , Ne , N_2O , CO , ...	Искажение компонентного состава глубинных газов и величин их потоков
	1.3	Турбулентность атмосферы, перепады атмосферного давления	Циклическая сорбция-десорбция газов, в том числе слабая вакуумная дегазация	Завышение значений в длительные периоды пониженного атмосферного давления
	1.4	Биохимическая активность в ходе отдельных почвообразующих процессов (гумификация, корневое дыхание, засоление, осолодение, оглеение и др.)	Возможное превышение сорбционной емкости твердой фазы и проскок газов. Перераспределение адсорбата на реакционной поверхности	Изменение парциальных давлений компонентов и соответственно величин потоков отдельных газов
	1.5	Аномальность состава почв и субстрата и их свойств: - фильтрационных (песчаные, илистые, тяжелосуглинистые почвы); - газогенерационных (торфяники, лесной опад, коренные выходы горючих сланцев, углей, сульфидов, серы, ...)	Эжекторный (всасывающий) или экранирующий эффект, изменение количества необратимо сорбированных газов. Обогащение смеси сорбированных газов отдельными компонентами, в том числе реакционноспособными окислителями (NO_2 , H_2O_2 , NO), восстановителями (H_2 , N_2 , NO_2 , CO), полярными газами (CO_2 , SO_2 , SO_3 , ...), летучими органическими соединениями, в т.ч. биохимическим метаном, этиленом и другими	Появление экстремальных значений потоков
	1.6	Аномальные колебания температур: - повышение - понижение	Термическая дегазация: возрастание вклада необратимо сорбированных газов в твердой фазе, селективная сорбция отдельных газов	Занижение или завышение значений потоков

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
<p style="text-align: center;">II Техно- генные</p>	2.1	<p>Аномальность состава и свойств среды измерений</p> <ul style="list-style-type: none"> - наличие покрова газопроизводящих и трансформирующих наносов - изолирующий покров - активно фильтрующий покров 	<p>Изменение химической и геометрической структуры сорбента агрессивными щелочно-кислотными летучими соединениями.</p> <p>Селективная сорбция, ослабленный доступ глубинных газов к сорбенту.</p> <p>Эжекторный (всасывающий) эффект.</p>	<p>Искажение интенсивности интегрального потока и расхода отдельных компонентов:</p> <p>Занижение значений</p> <p>Завышение значений</p>
	2.2	<p>Нарушение нормального (стратифицированного) строения толщи грунтов и материнского субстрата</p> <ul style="list-style-type: none"> - срезание или перемешивание верхних горизонтов почвы и четвертичного субстрата - мелиорация земель - посадки густой растительности 	<p>Искусственное улучшение условий газоотдачи; эжекторный эффект с увеличением скорости природного газа-носителя.</p> <p>Искусственное улучшение условий газоотдачи; эжекторный эффект с увеличением скорости газа-носителя.</p> <p>Обогащение компонентного состава адсорбата углекислым газом, азотом и летучими органическими соединениями; эффекты вытеснительной хроматографии</p>	<p>Завышение значений</p> <p>Завышение значений</p> <p>Разнонаправленное слабоконтрастное искажение абсолютных значений по отдельным газам (чаще занижение), в том числе по глубинным углеводородным газам</p>
	2.3	<p>Аэрозольное загрязнение</p>	<p>Кислотное влияние на сорбент, ухудшение сорбционной способности.</p> <p>Селективная сорбция, в том числе полициклических ароматических углеводородов</p>	<p>Разнонаправленное искажение абсолютных значений по отдельным газам; чаще занижение, в том числе по глубинным углеводородным газам</p>

Время установки и снятия трубок с сорбентом желательно определять с учетом квазипериодичности газового потока через трубку (один полный или кратное число суточных и других циклов). Объем адсорбата-индикатора, который проходит через трубку за время измерения, не должен превышать сорбционную емкость. Тип и количество сорбентов, их гранулометрический состав, модификаторы и процедуры подготовки подбираются с резервом сорбционной емкости. Когда количество и свойства сорбента недостаточны для полной сорбции газовых компонентов из недр за время измерений, часть газов не связывается сорбентами, и величины газовых потоков занижаются. К этому же приводит излишне большое время замеров с переполнением емкости сорбента и проскоком газов.

Условия эффективных измерений газовых потоков. Из таблицы 1 следуют «от противного» оптимальные места заложения дебитометрических пунктов, условия проведения измерений и другие методические приемы. Лучший сезон для проведения поисковых дебитомерных съемок в условиях Украины май-июнь и сентябрь-октябрь с минимальными атмосферными осадками, умеренной температурой и достаточно низким уровнем стояния грунтовых вод. Сеть пунктов наблюдений рекомендуется закладывать в нормально увлажненных почвах преимущественно автономных ландшафтов. В поймах и на первых террасах (кроме сухих) время стояния трубок может уменьшаться до первых суток.

Объективные данные о потоках газов и миграции летучих, в т. ч. металлоорганических соединений, могут искажаться в результате химических реакций отдельных компонент атмосферного воздуха с сорбентами трубок (табл. 2). Влияет также поступление техногенных загрязнителей из атмосферы или горнопромышленных отходов на коренном субстрате, к примеру, из отвалов пород Донбасса под насыпными почвами.

Таблица 2.

Возможные реакции твердофазных сорбентов и атмосферных газов
(на основе данных Г.В. Войткевича и др. [Справочник, 1990])

Элемент, компонент	Содержание, %	Устойчивость	Реакции, определяющие неустойчивость
N ₂	78.084	Устойчивый	–
O ₂	20.946	Неустойчивый	Медленно реагирует с FeO и соединениями углерода
Ar	0.934	Устойчивый	–
CH ₄	2.0×10 ⁻⁶	Неустойчивый	CH ₄ + O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O
H ₂	0.5×10 ⁻⁶	Неустойчивый	2H ₂ + O ₂ → 2 H ₂ O
N ₂ O	0.5×10 ⁻⁶	Неустойчивый	2N ₂ O → 2 N ₂ + O ₂
He	6.55×10 ⁻¹²	Устойчивый	–

Рассмотрены приемы оценки влияния техногенных аэрозолей, в том числе путем отдельного анализа на микроэлементы сорбентов верхней, центральной и нижней секций трубок и сопоставления коэффициентов накопления с упомянутым рядом аэрозольного концентрирования. Подтверждается, что субмикронная фракция в паро-газовой форме преобладает в отдалении от промышленных предприятий и городов (Харьков, Калуш и др.), с приближением к ним растет роль крупных частиц.

Приведены примеры использования автором полевой дебитометрии газов в пределах бортов Днепровско-Донецкой впадины, Карпатского региона и Донбасса.

Литература

Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников и др. – М.: Недра, 1990. – 480 с.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРАВЕРТИНОВ РАЗЛИЧНЫХ РЕГИОНОВ И ИХ ПРОГНОЗНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Рихванов¹ Л.П., Тайсаев² Т.Т., Барановская¹ Н.В., Соктоев¹ Б.Р., Монголина¹ Т.А., Судыко¹ А.Ф., Ильенок¹ С.С.

¹Томский политехнический университет, г. Томск, e-mail: rikhvanov@tpu.ru

²Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

В процессе изучения геохимических особенностей солевых отложений, образующихся на стенках бытовой нагревательной посуды (накипи), предлагаемой нами [Язиков и др., 2004; Монголина, 2011; Патент, 2007; Тапхаева и др., 2010] для использования в качестве индикатора состояния природных питьевых вод и степени ее трансформации, для получения сравнительной геохимической информации использовался ее природный аналог – известковый туф, более известный в России, как травертин.

Травертин (известковый туф) – это карбонатная порода, образовавшаяся в результате осаждения карбонатов Ca, Mg, Fe, Na, иногда с кремнеземом и глинистыми минералами из термальных или холодных углекислых источников.

Для решения поставленной задачи использовались травертины из различных регионов мира, в том числе: из районов Виши (Франция), Памуккале (Турция), Таловские чаши (Томская область), Тункинская впадина (Республика Бурятия).

Эти образования, как и солевые отложения из посуды (накипь), сравнивались по минеральному и химическому составам.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в подавляющем большинстве на 80-90% они состоят из кальцита, арагонита с примесью доломита, сидерита, аморфного кремнезема, глинистых минералов. В источниках Виши присутствуют карбонаты натрия, типа соды, трона.

Химический состав определялся методом многоэлементного нейтронно-активационного анализа в ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета, функционирующей на базе исследовательского ядерного реактора (ИРТ-Т ТПУ). Аналитический центр ядерно-физических методов аккредитован в системе Госстандарта РФ и использует аттестованные методики НСАМ. Качество анализов оценивается по большинству изученных элементов как удовлетворительное.

Полученные данные по элементному составу травертинов и солевых отложений (накипи) Байкальского региона представлены в табл. 1.

Анализ этих материалов показывает, что травертины Памуккале характеризуются максимальным накоплением Ca, а аналогичные образования из района г. Томска – повышенным содержанием Sr. Травертин из источников Виши характеризуется высокими концентрациями ряда элементов. При этом, достаточно четко видно, что кальциевые и натровые травертины принципиально отличаются по своему составу. Первые характеризуются максимальными концентрациями Fe, Sc, Rb, Sr, Ba, Eu, Tb и Th, тогда, как для натровых разновидностей характерно максимальное накопление Na, Br, Cs, Ta.

Обращает на себя внимание высокое накопление в травертинах Тункинской котловины максимального количества химических элементов по сравнению с их аналогами из других районов. Они характеризуются повышенными содержаниями 13 из 27 изученных химических компонентов: Cr, Co, Zn, Sb, La, Ce, Sm, Yb, Lu, Hf, U, а содержания Au (8.7 мг/кг) и Ag (174 мг/кг) являются чрезвычайно высокими.

Следует отметить, что в коллективной монографии Б.Б. Намсараева и др. [2011] в известковых туфах Тункинского района (источники Аршан, Жемчуг) отмечалось присутствие на углеродистом веществе Br, As, Sb, W, Au. В этих же травертинах по данным СЭМ–анализа ими отмечалось присутствие частиц Au, Ag, Pt и Pd.

Таблица 1

Химический состав травертинов (мг/кг) различных регионов и солевых отложений (накипи) Байкальского региона

Элемент	Источники Виши (Франция)		Памуккале (Турция)	Таловские чаши (Томская область)	Тункинская котловина (Республика Бурятия)	Накипь (Байкальский регион)
	кальциевый	натровый				
Na	2475	372690	155	140	90	302
Ca	251875	805	306000	297000	123000	276793
Sc	0.41	0.01	0.01	0.07	0.28	0.11
Cr	0.83	0.66	0.69	1.4	1.37	2.9
Fe	18475	670	40	320	1800	1550
Co	0.19	0.16	0.17	2.14	11.96	3.9
Zn	2.15	53.3	3	12	1824	1370
As	228.6	24.8	0.1	0.1	1.467	0.8
Br	6.3	36.3	1.0	21.2	3.44	6.1
Rb	6.7	4.9	0.5	1.0	0.4	0.53
Sr	5827	100	2515	440	1220	4304
Ag	0.1	0.9	0.5	0.5	174.1	0.46
Sb	0.16	0.19	0.01	0.02	0.37	0.13
Cs	0.96	1.49	0.043	0.073	0.008	0.05
Ba	604	50	9	30	89	200
La	0.8	0.14	0.15	0.48	1.83	0.55
Ce	1.68	0.15	0.19	0.66	2.2	3.3
Sm	0.19	0.008	0.02	0.05	0.25	0.05
Eu	0.02	0.006	0.004	0.01	0.005	0.01
Tb	0.03	0.01	0.004	0.01	0.008	0.016
Yb	0.13	0.009	0.01	0.05	0.15	0.04
Lu	0.02	0.001	0.005	0.014	0.09	0.04
Hf	0.11	0.06	0.003	0.044	0.14	0.04
Ta	0.02	0.43	0.01	0.01	0.01	0.02
Au	0.002	0.002	0.01	0.01	8.73	0.01
Th	0.23	0.025	0.03	0.03	0.2	0.06
U	0.17	0.25	1.02	2.39	3.7	7.7

Выполненные нами детальные минералогические исследования одной из аномальных проб этого района с помощью электронного микроскопа «Hitachi-S3400N» с энергодисперсной приставкой фирмы «Bruker» позволили выявить в данной пробе присутствие значительной гаммы минералов, в том числе аргентита (рис. 1), свинецсодержащего барита (рис. 2), самородных элементов – золота (рис. 3) и др.

Б.Б. Намсараев и др. [2011] считают, что благородные металлы присутствуют в форме металлоорганических комплексов (кластеров), возникших за счет функционирования бактериальных сообществ. На роль бактериального фактора в формировании травертинов обращали внимание также А.М. Плюснин и др. [2000].

В то же время, несмотря на наличие большого количества бактериальных сообществ в известковых туфах Виши (Франция), золото в них содержится всего на уровне 0.03-0.23 мг/кг.

По-видимому, столь высокая золотоносность травертинов Тунки обусловлена наличием специализированных на Au геологических образований, в том числе гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Следует обратить внимание, что изученные нами солевые отложения (накипь) из района Баргузинской впадины также аномально обогащены многими

компонентами (16 из 27), в том числе Cr, Fe, Co, Zn, Sb, редкими землями, U, Th, но содержание золота в них на уровне 0.01 мг/кг.

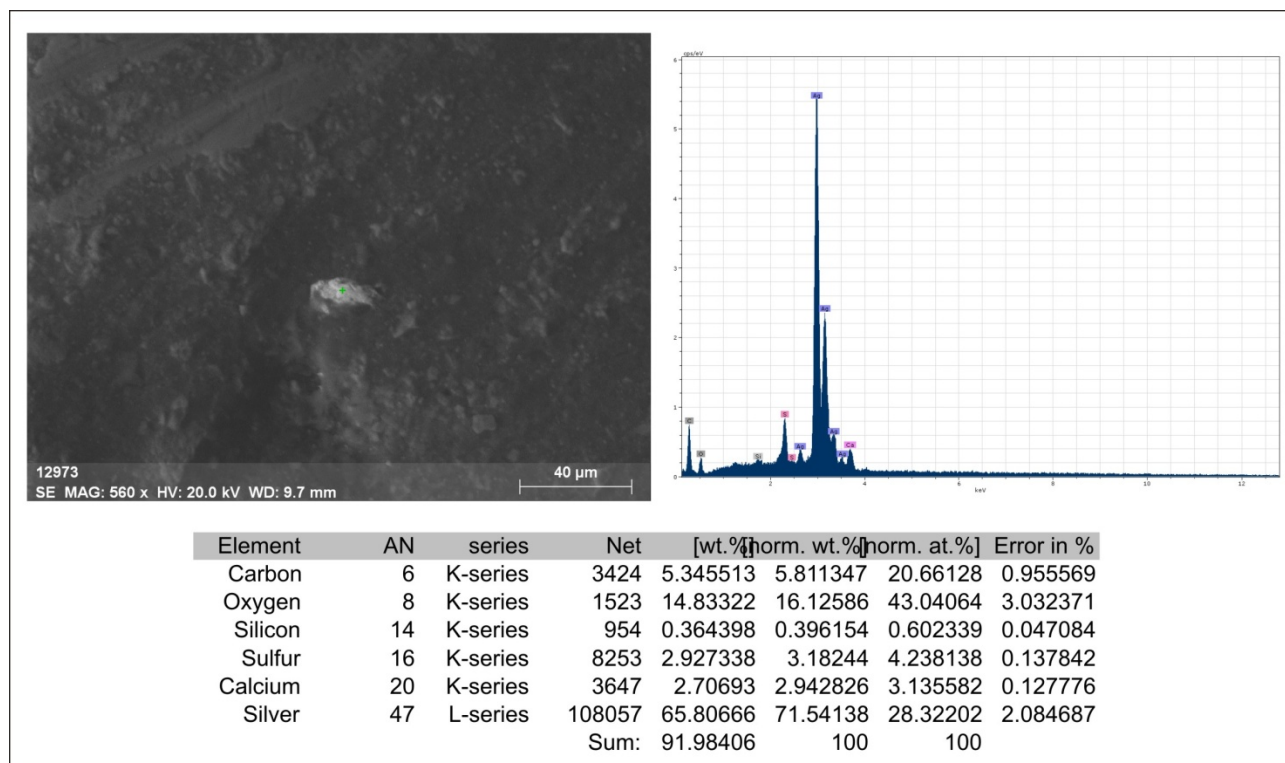


Рис. 1.

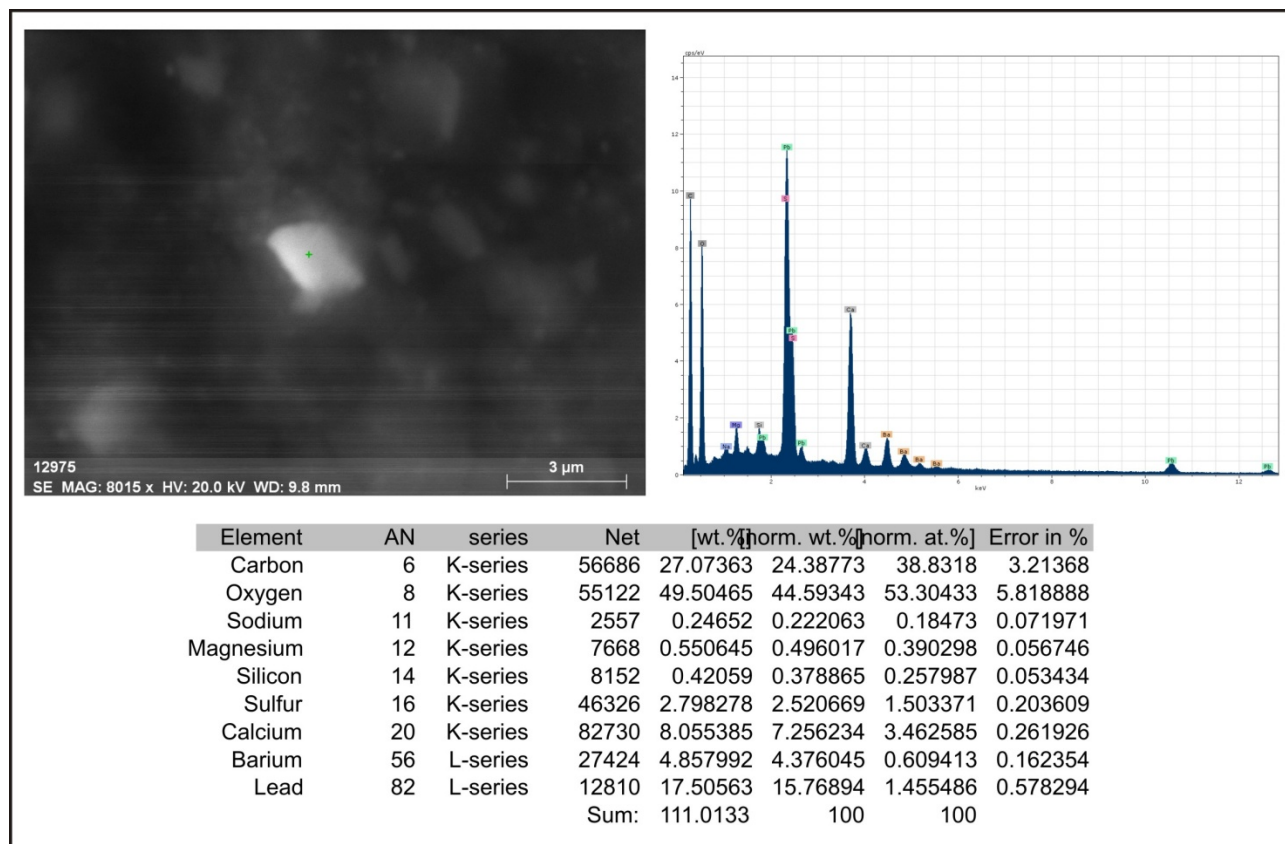


Рис. 2.

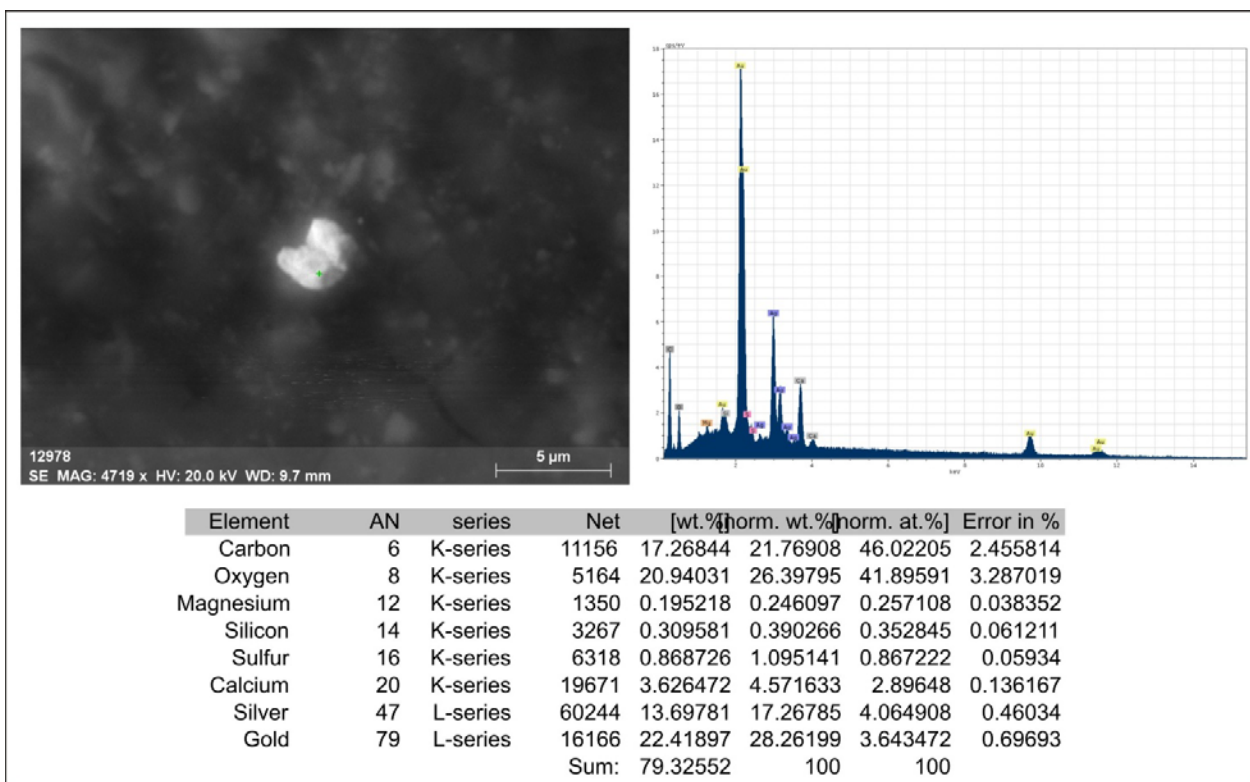


Рис. 3.

Повышенная золотонность накипи нами установлена в населенных пунктах Зырянского района Томской области. Среднее содержание Au в этих образованиях оставляет до 0.6 мг/кг, с аномальными его содержаниями в некоторых пунктах до 40.2 мг/кг, а Ag – до 862 мг/кг [Монголина, 2011].

Все это позволяет предполагать, что карбонатные солевые отложения как природного (травертины), так и техногенного (накипь из посуды) происхождения в своем химическом составе несут информацию о геохимической специализации блоков земной коры, областей питания водоносных горизонтов. Наиболее ярко это наблюдается при изучении Au, Ag и, особенно, U.

Литература

Монголина Т.А. Геохимические особенности солевых отложений (накипи) питьевых вод как индикатор природно-техногенного состояния территории: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Томск, 2011. – 21 с.

Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д., Данилова Э.В. и др. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2011. – 302 с.

Патент № 2298212 Россия, МПК G 01 V9/00. Способ определения участков загрязнения ураном окружающей среды. Авторы: Рихванов Л.П., Язиков Е.Г., Барановская Н.В., Янкович Е.П.; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. - № 01200504848; Заявлено 04.07.2005; Опубликовано 27.04.07. – 6 с.

Плюснин А.М., Суздальницкий А.П., Адушинов А.А., Миронов А.Г. Особенности формирования травертинов из углекислых и азотных термальных вод в зоне Байкальского рифта // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 4. С. 564-570.

Тапхаева А.Э., Тайсаев Т.Т., Рихванов Л.П., Язиков Е.Г., Барановская Н.В. Геохимическая специализация осадков (накипей) водных источников на примере двух регионов Сибири // Сибирский экологический журнал. 2010. № 4. с. 685-696.

Язиков Е. Г., Рихванов Л. П., Барановская Н. В. Индикаторная роль солевых образований в воде при геохимическом мониторинге // Известия вузов. Геология и разведка. 2004. № 1. С. 67-69.

ГЕОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС ПАТОМСКОГО КРАТЕРА (ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

Савичев А.А.

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург,
e-mail: a_savichev@mail.ru

Патомский кратер (ПК) является современной (~500 лет) вулканоподобной постройкой из глыб неопротерозойских известняков. Расположен в южном складчатом обрамлении Сибирской платформы, где ареалы кайнозойского вулканизма не установлены, ближайшее Удоканское вулканическое поле удалено на юго-восток более, чем на 150 км. Кратер представляет собой кольцевую структуру центрального типа и состоит из внешнего склона конуса, кольцевого вала, кольцевого рва и центральной горки, расположен на крутом (~30°) склоне юго-западной экспозиции. Диаметр гребня кольцевого вала составляет 70-80 м, а превышение над линией склона до 40 м. С момента открытия кратера В.В.Колпаковым в 1949 г. генезис объекта остается дискуссионным, в литературе обсуждались различные варианты его импактного [Колпаков, 1951; Портнов, 1993]; вулканического [Антипин и др., 2008; Исаев, Исаев, 2011] и криогенного [Савичев, 2011; Гладкочуб и др., 2011] происхождения.

Результаты геоэлектрических работ, проведенных отрядом СПГГУ (ныне НМСУГ) [Миронов и др., 2011], гравиметрических исследований геофизиков ИГ УрО РАН [Демежко и др., 2011] и полевых геологических наблюдений автора в 2010 г [Савичев, 2011] позволили составить модель геологического строения района ПК, которая впервые позволяет рассматривать этот феномен как результат последовательных геологических процессов.

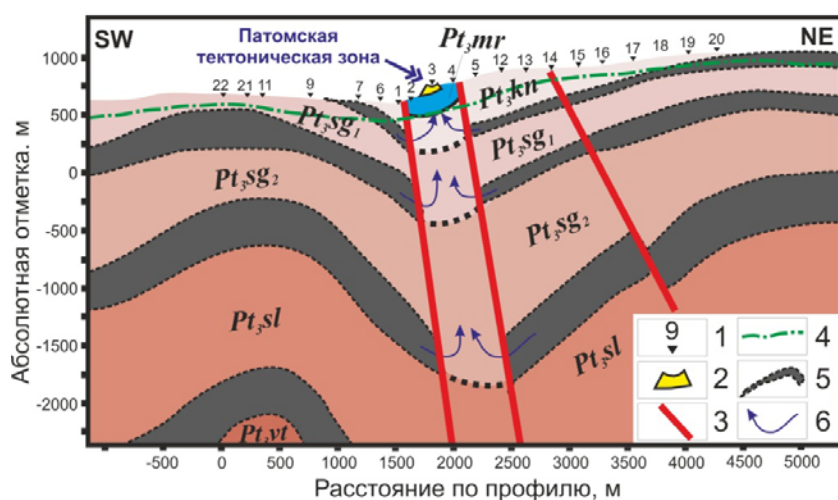


Рис. 1. Геологическая интерпретация профиля магнитотеллурического зондирования (МТЗ) через Патомский кратер [Миронов и др., 2011]. Цифрами обозначены: 1 – пункты МТЗ, 2 – Патомский кратер, 3 – разрывные нарушения, 4 – нижняя граница развития ММП, 5 – горизонты «черных сланцев», 6 – возможные пути миграции метана.

ПК расположен в зоне многолетнемерзлых пород (ММП) среди смятых в складки метаосадков терригенно-карбонатного состава, содержащих горизонты «черных сланцев» – потенциальных генераторов метана (рис. 1). Кроме того, кратер приурочен к ограниченному разломами северо-западного простирания тектоническому блоку шириной 600-650 м, который отличается наличием в разрезе известняков мариинской свиты, вмещающих ПК, и нарушением стратификации пластов «черных сланцев» – вероятно, при тектоно-метасоматических процессах, происходивших со значительным перераспределением углеродистого и карбонатного вещества во время девонской активизации региона. Изучение пород кратера показало, что они были подвержены разным гидротермальным изменениям (карбонатизация филлитов, березитизация метапесчаников, образование галенит-кварцевых и флюорит-карбонатных жил с призальбандовой графитизацией в известняках), указывающим на флюидоактивность в узком тектоническом блоке, вмещающем ПК. Вероятно, эти процессы связаны со становлением гранитоидов Ангаро-Витимского батолита.

U-Pb датировки (SHRIMP-II) кластогенных цирконов из глыбы метапесчаника с пиритом показали возраст таких изменений в 360-370 млн. лет назад (нижнее пересечение конкордии). Среди прочего, поступление флюидов могло привести к образованию древних карстовых полостей в известняках, что подтверждается находкой внутри кратера гигантских (до 25 см) кристаллов кальцита, покрытых серицитом [Савичев, 2011].

Геохимические исследования (ICP-MS) горных пород, минералов и биообъектов не выявили каких-либо явных следов современных эндогенных процессов, по крайней мере, на поверхности Патомского кратера. Геохимический спектр известняков мариинской свиты, отобранных как внутри ПК, так и за его пределами (рис. 2), практически идентичен средней осадочной карбонатной породе, за исключением некоторой обогащенности кобальтом (КК=8.9), скандием (7.1), стронцием (5.8) и барием (5.4). Повышенные концентрации Sr и Ba в известняках, трактуемые В.С.Антипиным и др. [2011] как свидетельства современных глубинных магматических флюидов, но отмечающиеся и за пределами кратера, вполне могут быть объяснены особенностями осадконакопления. Вариации распределения REE в карбонатах ПК в значительной мере определяются степенью их значительно более ранних, чем возраст кратера, гидротермально-метасоматических преобразований. Наиболее чистые известняки, практически лишенные силикатной составляющей, имеют спектр REE, близкий к PAAS, но на порядок деплетированный (рис. 3). Обогащение лантаноидами, особенно MREE, наблюдается у слюдистых разностей известняков и формируется, видимо, еще на диагенетической стадии. Появление поздних Fe-Mg-карбонатов в известняках приводит к накоплению в них HREE. Положительная европиевая аномалия наблюдается только в анкеритизированных, пиритизированных и обуглероженных известняках, особенно на контактах с метаморфогенно-гидротермальными карбонат-кварцевыми жилами (рис. 3,4). Арагонитовые почки современных гейзеритоподобных агрегатов, растущих в районе ПК на поверхности выветрелых известняков, лишь наследуют их спектр распределения REE. Таким образом, аномальное (до 557 г/т) концентрирование REE в метапесчаниках, рассматриваемое В.С.Антипиным и др. [2011] как свидетельство поступления глубинных флюидов в момент образования ПК, находит логичное объяснение в виде продукта метасоматического изменения пород в девонское время и не должно увязываться с современными процессами.

Анализ структурно-вещественных характеристик (морфология насыпного конуса, отсутствие в нем пород зювит-тагамитового состава и специфичность гравитационного поля [Демежко и др., 2011]) позволяет с очень большой долей вероятности отвергнуть импактное происхождение Патомского кратера. Генетические модели, соотносящие ПК с традиционными и грязевыми вулканами, находят серьезное препятствие, как ввиду отсутствия на геоэлектрическом разрезе флюидоподводящего канала глубинного заложения, являющегося неотъемлемой их частью, так и по ряду геохимических характеристик. Сплошное развитие ММП определяет криогенное происхождение ПК и позволяет его рассматривать как необычный гидролакколит – инъекционный бугор мерзлотного пучения.

Предложена новая клатратно-криогенно-флюидная генетическая модель Патомского кратера [Савичев, 2011]. На протяжении последних 8-10 тыс лет с момента мощного голоценового оледенения подошва ММП могла служить экраном для метана, поступавшего из подстилающих горизонтов «черных сланцев», при этом газ накапливался в карстовых ловушках среди известняков, выявленных гравиметрическими работами [Демежко и др., 2011]. Следует отметить, что вблизи кратера В.И. Исаевым [2011] в газах, извлеченных из воды, установлены концентрации метана, достигающие 4 %. Начало формирования ПК (~500 лет назад), определенное В.И.Вороныным методами дендрохронологии [Антипин и др., 2008], совпадает с самым значительным за последнее тысячелетие похолоданием на рубеже XV-XVI веков, известным как «малый ледниковый период». Понижение температуры могло привести к переходу метана, накопленного под нараставшими свою мощность ММП, в гидратную форму. Переход метан → гидрат метана, вероятно, проходил при участии подмерзлотных криопэггов и сопровождался выделением значительного количества энергии, что инициировало локальное плавление льда ММП.

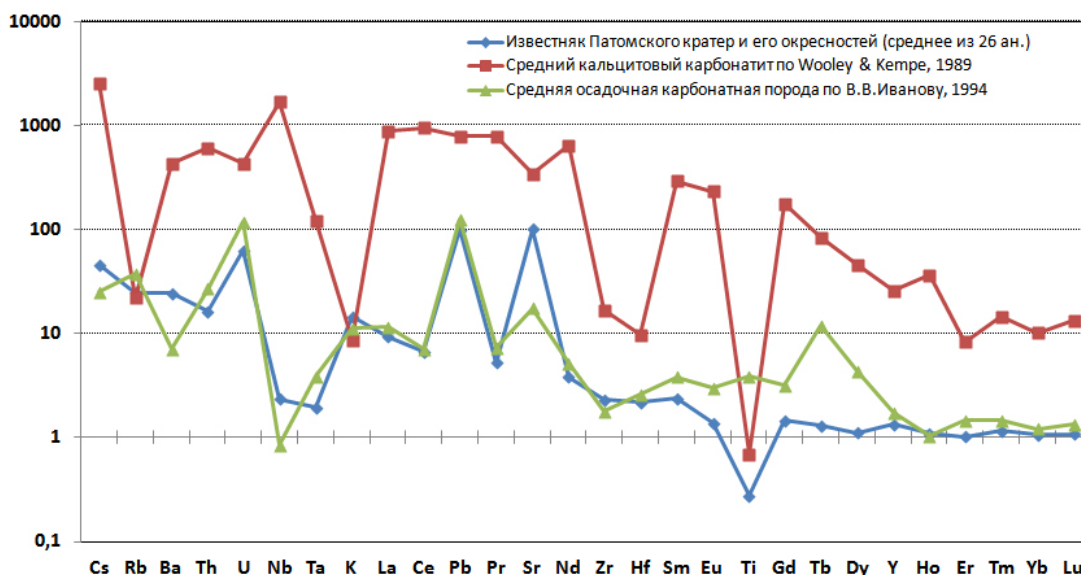


Рис. 2. РМ-нормированная спайдер-диаграмма для известняков Патомского кратера.

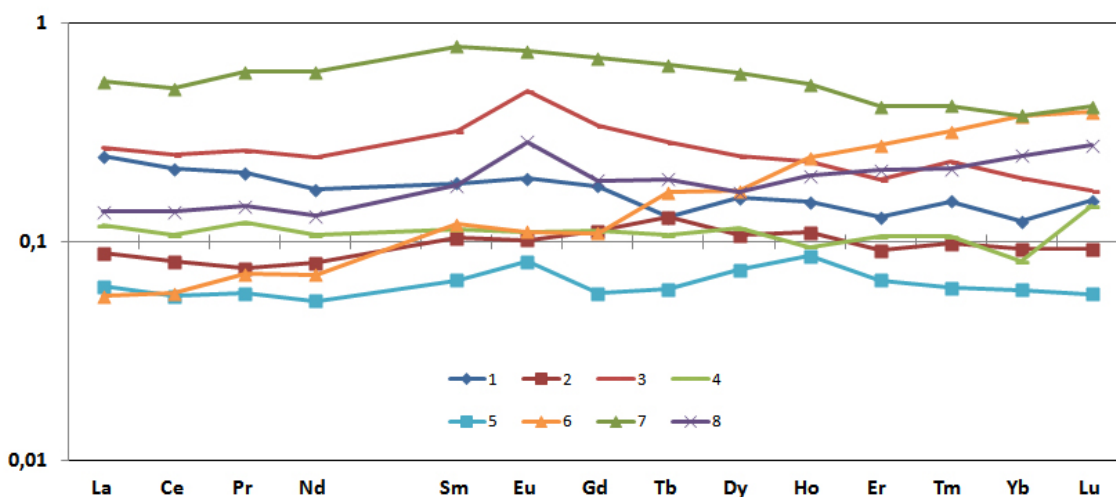


Рис. 3. РААС-нормированный спектр распределения REE в известняках: 1, 2, 5 – неизменные известняки из ПК, 3 – пиритизированный и графитизированный известняк из ПК, 4 – неизменный известняк вне ПК, 6 – сидеритизированный известняк из ПК, 7 – пиритизированный слюдистый известняк вне ПК, 8 – пиритизированный известняк вне ПК.

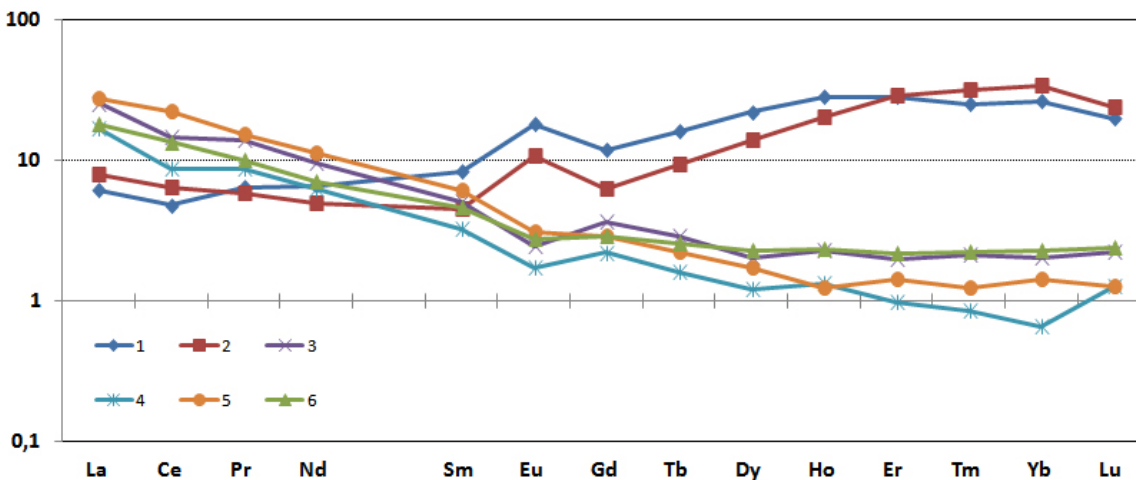


Рис. 4. С1-нормированный спектр распределения REE в карбонатах Патомского кратера: 1, 2 – анкерит и железистый кальцит из ранних гидротермальных жил, 3-5 – современные корки и почки кальцит-арагонитового состава, 6 – средний известняк Патомского кратера.

Напорные подмерзлотные воды поступили в освободившееся пространство (фазовый переход метан → гидрат метана происходит со значительным уменьшением занимаемого объема) и, поднимаясь вверх по ослабленной зоне, замерзли, что, напротив, привело к увеличению объема льда и выворачиванию глыб известняков на поверхность с образованием насыпного конуса. Современный облик кратера стал оформляться с XVIII века, когда наступила фаза потепления, и «ледяная пробка» под Патомским кратером начала протаивать, вызывая опускание вершины большого конуса с эффектом образования центральной горки. В.И.Ворониным в годичных кольцах деревьев зафиксировано катастрофическое событие 1841-1842 гг., наиболее вероятной причиной воздействия на деревья в районе кратера является мощная подвижка грунта в эти годы, которая вызвала нарушение корневых систем деревьев [Антипин и др., 2008]. Не исключено, что таяние ледяного стержня гидролакколита происходило не только в кровле, но и в подошве ММП, где могло быть вызвано поступлением глубинных флюидов. Расположение на продолжении крупного Даванского разлома, конформного простиранию Байкальской рифтовой зоны, не позволяет полностью исключать роль современных эндогенных процессов при формировании кратера.

Проблема генезиса Патомского кратера напрямую затрагивает несколько «горячих» тем современной геологии, таких, как: 1) соотношение углеводородов биогенного и эндогенного происхождения, поскольку на данном этапе исследований полностью не исключается глубинный источник подмерзлотных газов в исследуемом районе; 2) масштабы распространения континентальных газогидратов и влияние их деструкции на глобальные изменения климата на Земле. Исследование уникальной геологической структуры – Патомского кратера, несомненно, должно быть продолжено с учетом всех достижений в технологии бурения и методологии изучения ледяных отложений, апробированных российскими учеными при вскрытии озера Восток в Антарктиде.

Литература

Антипин В.С., Воронин В.И., Федоров А.М. Патомский кратер в Восточной Сибири // Природа. №9. 2008.С. 69-75.

Антипин В.С., Воронин В.И., Федоров А.М. Патомский кратер в Восточной Сибири (строение, возраст и условия формирования) / Патомский кратер: научные исследования в XXI веке. Иркутск. 2011. С. 30-41.

Гладкочуб Д.П., Шевелев А.С., Семенов Д.В., Афонин Р.А., В.Р. Алексеев. Патомский феномен: обзор гипотез и новая модель происхождения объекта (предварительные результаты экспедиции 2011 г.) / Патомский кратер: научные исследования в XXI веке. Иркутск. 2011.С. 106-110.

Демежко Д.Ю., Бычков С.Г., Угрюмов И.А. Гравиметрические исследования Патомского кратера / Вопросы теории и практики геологической интерпретации геофизических полей: Мат. науч. сем. им. Д.Г.Успенского. Пермь, 24-28 января 2011. ГИ УрО РАН. С.97-100.

Исаев В.П., Исаев П.В. Патомский вулкан / Патомский кратер: научные исследования в XXI веке. Иркутск. 2011. С. 64-72.

Колпаков В.В. Загадочный кратер в Патомском нагорье // Природа. №1-2. 1951. С. 58-61.

Миронов С.М., Ингеро О., Егоров А.С., Ермолин Е.Ю., Суханов Р.А. Предварительные результаты электроразведочных работ АМТ-МВЗ экспедиции «Патомский кратер-2010» // Геофизика. 2011. №2. С. 35-41.

Портнов А.М. Патомский кратер – след Тунгусского явления? // Земля и Вселенная. №1. 1993.С. 77-81.

Савичев А.А. Геология, вещество и криолитозона района Патомского кратера – ключ к разгадке феномена / Патомский кратер: научные исследования в XXI веке. Иркутск. 2011. С. 86-103.

Якушев В.С., Перлова Е.В., Махонина Н.А., Чувиллин Е.М., Козлова Е.В. Газовые гидраты в отложениях материков и островов // Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева, т. XLVII, № 3, 2003. С. 80-90.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПИТЬЕВЫХ ВОД БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Соктоев¹ Б.Р., Рихванов¹ Л.П., Тайсаев² Т.Т.

¹Томский политехнический университет, г. Томск,
e-mail: bulat2670@mail.ru; rikhvanov@tpu.ru

²Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

В настоящее время пристальное внимание уделяется эколого-геохимической оценке состояния различных территорий, испытывающих интенсивное антропогенное влияние, например, вокруг промышленных предприятий, урбанизированных образований и т.д. Антропогенное влияние проявляется в загрязнении всех геосферных оболочек Земли, в том числе и гидросферы. Бурное промышленное развитие цивилизации привело к проблеме загрязнения поверхностных и подземных вод, которые используются как источники водоснабжения населения.

Общеизвестно, что качество питьевых вод определяется ее составом. Оценка качества производится непосредственно при анализе самой воды. Мы предлагаем решать эту проблему с использованием солевых отложений (накипи), образующихся на стенках бытовой посуды, предназначенной для кипячения питьевой воды, для оценки состояния качества вод и эколого-геохимической обстановки на территориях с различными геологическими и металлогеническими особенностями и разной степенью техногенной нагрузки

Исследование солевых отложений питьевых вод были начаты на кафедре геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета в ходе реализации программы «Радиационный мониторинг Томской области» с 1993 г. и при выполнении научно-исследовательской работы «Оценка качества среды обитания человека на юге Томской области с целью возможного выделения радиационного фактора заболеваемости» в 1995–1996 гг. [Экология..., 1994].

Как показывают исследования, элементный состав солевых отложений четко фиксирует смену геохимических обстановок, обусловленную факторами природно-техногенного характера [Эколого-геохимические..., 2006; Языков, 2006; Языков и др., 2004].

Опыт предыдущих исследований позволяет говорить о наследовании химического состава воды солевыми отложениями [Монголина, 2011]. Уровень содержания макро- и микроэлементов в накипи зависит от геохимических особенностей территории, сильное влияние на формирование состава оказывают природные (месторождения, рудопроявления) и техногенные (промышленные предприятия, урбанизированные образования) источники.

Преимущество используемого нами такого объекта исследования, как накипь состоит в том, что эта среда, являясь депонирующей, отражает длительный временной интервал ее накопления (месяцы, годы), тем самым она дает не одномоментный показатель, а представляет долговременную картину химического состава питьевых вод [Языков и др., 2007].

Элементный состав накипи отражает качество питьевых вод, употребляемых каждый день и являющихся одним из основных поставщиков химических элементов в организм человека. На примере урана была доказана закономерность: чем больше в воде, тем больше его в накипи [Монголина, 2011]. Также исследованиями показана сходность элементного состава накипи питьевых вод и крови человека [Барановская, 2011].

Объект исследования – солевые отложения (накипь) из бытовой посуды, используемой для кипячения питьевой воды. *Предмет исследования* – их элементный и вещественный состав.

Работы проводились в период с 2009 по 2011 гг. на территории Байкальского региона, в четырех районах: на правом берегу и левом берегу Братского водохранилища (Иркутская область), в том числе в населенных пунктах, расположенных в зоне возможного влияния подземного ядерного взрыва «Рифт-3»; в Закаменском районе, в том числе на территории влияния хвостохранилища закрытого Джидинского вольфрамво-молибденового комбината;

в Боргойской впадине, потенциально ураноносной территории; в Баргузинской котловине – районе развития процесса современного рифтогенеза (все три района – Республика Бурятия). Общее количество населенных пунктов, в которых были отобраны пробы накипи, составляет 51, общее количество проб – 130.

На сегодняшний день не существует ГОСТов или методических указаний, которые регламентируют отбор, пробоподготовку и анализ проб накипи, поэтому авторы при исследовании руководствовались методикой, изложенной в патенте [Способ..., 2007].

Солевые образования в виде накипи отбирались из различной посуды, в которых многократно кипятилась вода, в том числе из эмалированных и электрических чайников постукиванием, в случае, если накипь была прочно закреплена на стенках посуды, то это выполнялось с помощью ножа, изготовленного из нержавеющей стали. Накипь осторожно снималась со стенок бытовой теплообменной посуды (чайник, кастрюля, котел, самовар). В каждом случае учитывался тип посуды, в которой кипятилась вода, и глубина водоносного горизонта. Во всех полученных пробах использовалась водопроводная или колодезная вода, которая идет на питьевое водоснабжение. Проба высушивалась при комнатной температуре, затем истиралась в агатовой ступке до состояния пудры. В таком состоянии пробы отправлялась на дальнейший анализ.

Основным методом определения элементного состава солевых отложений питьевых вод являлся инструментальный нейтронно-активационный анализ на 27 химических элементов, проведенный на исследовательском реакторе ИРТ-Т в лаборатории ядерно-геохимических методов исследования Томского политехнического университета (аналитики – с.н.с. Судыко А.Ф., Богутская Л.Ф.).

Анализ полученных результатов позволяет говорить о широком интервале разброса значений содержания химических элементов в данном объекте исследования. Вариация может быть объяснена разным химическим составом воды, используемой для питьевого водоснабжения, соответственно, факторами, оказывающими воздействие на формирование химического состава этих вод.

Результаты анализа позволяют выделить элементы с широким диапазоном содержаний, например, Na, Cr, Sb, Zn, что, скорее всего, связано с особенностями геологического строения территорий. Ведущую группу элементов, минимальные концентрации которых превышают единицы и десятки мг/кг и выше, составляют Ca, Fe, Na, Br, Ba. Первые три элемента являются основообразующими для солевых отложений питьевых вод, наличие же Br и Ba требует дальнейших исследований, хотя в литературных источниках отмечается, что складчатая часть Байкальского региона характеризуется повышенными уровнями содержания бария в коренных породах [Региональная..., 2008].

Необходимо отметить, что для каждой территории наблюдается своя геохимическая специализация накипи. Так, наиболее высокими концентрациями изученных химических элементов характеризуется накипь из района Баргузинской котловины. 16 из 27 элементов в данном месте накапливаются в максимальных количествах. Это такие элементы, как Na, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Sb, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Th, U. Обращают на себя внимание высокие содержания в солевых отложениях Th, U, Hf, редких земель, а также аномальных концентраций Zn (в среднем 1.4 %), Co (в среднем 0.16%).

Как нам представляется, основная причина этих высоких концентраций элементов – то, что район восточного побережья оз. Байкал, особенно Баргузинская котловина, является примером проявления современного рифтогенеза. Через котловину проходит Баргузинский разлом, один из крупнейших в Байкальской рифтовой зоне. Можно предположить, что в данном случае, возможно, имеет место подъем термальных вод из глубинных горизонтов по разрывным нарушениям и их последующее смешение с грунтовыми и поверхностными водами. Подтверждением этого могут служить геохимические данные по анализу большого количества термальных источников [Ломоносов, 1974; Плюснин и др., 2000]. В отдельных случаях, как, например, в районе Кулиных болот, формируется водородная геохимическая аномалия с U, Se, Mo и рядом других элементов. С другой стороны, избыточные

концентрации элементов в этом районе могут быть обусловлены широким развитием высокорadioактивных гранитов Баргузинского комплекса ($U > 10$ г/т, $Th > 30$ г/т). Также необходимо отметить, что геологические образования Баргузинской котловины в целом являются специализированными на уран.

Чрезвычайно интересной As-Au-Ag специализацией характеризуется накипь из Боханского района Иркутской области. Причины этого пока непонятны. Тогда как накипь из населенных пунктов находящегося рядом Осинского района характеризуется максимальным накоплением 5 элементов: Ba, Rb, Cs, Br и, почему-то, Ta. Если первые четыре элемента можно объяснить с геологической точки зрения наличием кембрийских соленосных и гипсоносных пород, наличием рассолов, проявлений нефти (отсюда и Br), то природа Ta абсолютно непонятна, в том числе в накипи из с. Ново-Ленино, где его концентрация составляет 1.1 мг/кг, что, например, выше кларка для гранитов [Виноградов, 1957].

Еще одной территорией со слабой техногенной нагрузкой из исследованных является Боргойская впадина (Джидинский район). По результатам анализа для населенных пунктов Боргойской впадины характерны следующие элементы: Cr, Sr, Ba, Tb, U. Прежде всего, стоит отметить U, концентрация которого в отдельных пробах достигает 93 мг/кг. Такие высокие показатели накопления элементов в солевых отложениях питьевых вод связаны, прежде всего, с геологическим строением территорий. В Боргойской впадине при бурении поисковых скважин были выявлены урановые рудопроявления (устное сообщение Д.А. Самовича, ПГО «Сосновгеология»), которые, возможно, находятся на уровне водоносных горизонтов, откуда ведется водоснабжение местного населения.

Одной из задач, рассматриваемых нами в процессе исследования, являлось выявить индикаторные показатели для подземного ядерного взрыва (ПЯВ) «Рифт-3», проведенного в верховьях р. Обуса 31.07.1982 г. вблизи (7-12 км) сел Борохал, Горхон в 20 км от залива Обуса Братского водохранилища.

Факт воздействия ПЯВ на гидросферу в этом районе находит некоторое подтверждение при изучении распределения редкоземельных элементов. Солевые отложения из населенных пунктов, расположенных вдоль р. Обуса, характеризуются наиболее высокими показателями концентрации Sm и Eu, по сравнению с другими исследованными населенными пунктами Прибайкалья.

В целом, накипь в районе возможного воздействия ПЯВ характеризуется также повышенными показателями Th и торий-уранового отношения. Значение торий-уранового отношения составляет 0.05 при среднем показателе для остальной территории 0.01. Если рассматривать торий-урановое отношение в пределах Осинского района, то отмечается четкое разделение населенных пунктов, расположенных в зоне влияния и вне этой зоны. Для зоны влияния характерно повышенное значение торий-уранового отношения.

Все вышеизложенное относилось к территориям с низкой техногенной нагрузкой, расположенных, как правило, в сельских районах и характеризующихся слабым развитием промышленности. Однако, в районах исследования существует один достаточно сильный источник техногенного влияния – хвостохранилище ныне закрытого Джидинского вольфрамowo-молибденового комбината (г. Закаменск).

Результаты изучения солевых отложений в его окрестностях подтверждают низкое качество питьевых вод и по ряду компонентов (Ba, Zn, Rb, Au, U) превышают кларковые и фоновые значения. Поскольку основной источник водоснабжения населения – месторождение подземных вод, находится в аллювиальных отложениях р. Модонкуль и не защищено от поверхностного загрязнения, можно сделать предположение о проникновении элементов в водоносный горизонт.

Нами были также опробованы техногенные пески, оставшиеся после деятельности комбината. Сравнивая элементный состав этих отходов и солевых отложений питьевых вод, можно говорить о несомненном влиянии песков через инфильтрационные воды на поверхностные и подземные воды. Также необходимо отметить корреляцию ведущих элементов (Zn, Rb, Au) в ряду «шламовые отложения-накипь-волосы человека», этот факт

подтверждает процесс вовлечения этих элементов в биологический круговорот и поступление в человеческий организм.

По медико-демографическим данным население города подвержено, прежде всего, заболеваниям органов дыхания, связанным с пылением поверхности хвостохранилища, а также отмечается повышенный уровень общей заболеваемости и заболеваний костно-мышечной и эндокринной систем [Отчет..., 2005].

Использование солевых отложений питьевых вод как долговременной депонирующей среды достаточно хорошо отражает особенности химического состава вод, а также геохимическую обстановку, сложившуюся на территории. Состав питьевой воды отражается на геохимических характеристиках накипи, что позволяет использовать их как гигиенический показатель качества питьевой воды. Показатели накопления элементов в накипи могут быть использованы как поисковый признак для месторождений металлических полезных ископаемых.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Бурятского государственного университета на 2011-2012 гг.

Литература

Барановская Н.В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем: автореф. дис. ... докт. биол. наук. – Томск, 2011. – 46 с.

Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 230 с.

Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: Наука, 1974. – 168 с.

Монголина Т.А. Геохимические особенности солевых отложений (накипи) питьевых вод как индикатор природно-техногенного состояния территории: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Томск, 2011. – 21 с.

Отчет по теме «Ликвидация негативных воздействий техногенных хвостов Джидинского вольфрамowo-молибденового комбината в Закаменском районе Республики Бурятия. Этап 1.3.2. Исследование современного состояния отдельных компонентов окружающей природной среды и здоровья населения г. Закаменска». – Красноярск, 2005. – 146 с.

Плюснин А.М., Суздальницкий А.П., Адушинов А.А., Миронов А.Г. Особенности формирования травертинов из углекислых и азотных термальных вод в зоне Байкальского рифта // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. №4. С. 564-570.

Региональная геохимия окружающей среды Байкальского региона / В.И. Гребенщикова, Э.Е. Лустенберг, Н.А. Китаев, И.С. Ломоносов. – Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2008. – 232 с.

Способ определения участков загрязнения ураном окружающей среды : пат. 2298212 Рос. Федерация. – № 2005120840 ; заявл. 04.07.05 ; опубл. 27.04.07, Бюл. № 12. – 6 с.

Экология Северного промышленного узла г. Томска: Проблемы и решения / Томский государственный университет; под ред. А. М. Адама. – Томск: Изд-во ТГУ, 1994. – 260 с.

Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л.П. Рихванов, Е.Г. Язиков, Ю.И. Сухих [и др.], под ред. А.Г. Бакирова. – Томск: Курсив, 2006. – 216 с.

Язиков Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири : автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. – Томск, 2006. – 47 с.

Язиков Е. Г., Рихванов Л. П., Барановская Н. В. Индикаторная роль солевых образований в воде при геохимическом мониторинге // Известия вузов. Геология и разведка. 2004. № 1. С. 67-69.

Язиков Е. Г., Барановская Н. В., Рихванов Л. П. Использование солевых образований (накипи) для целей геохимического районирования территорий // Современные проблемы геохимии, геологии и поисков месторождений полезных ископаемых: матер. междунар. науч. конф., посвящ. столетию со дня рождения акад. К. И. Лукашева. – Минск, 2007. С. 252-254.

НОВАЯ КЛИМАТИЧЕСКАЯ ЛЕТОПИСЬ ГОЛОЦЕНА ИЗ КАРБОНАТНЫХ ОСАДКОВ МАЛОГО СОЛЕННОГО ОЗЕРА ВЕРХНЕЕ БЕЛОЕ (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

**Солотчина¹ Э.Ц., Скляров² Е.В., Солотчин¹ П.А., Вологина² Е.Г.,
Склярова³ О.А., Ухова² Н.Н.**

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: solot@igm.nsc.ru*

²*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: skl@crust.irk.ru*

³*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: oly@igc.irk.ru*

В мировой практике особое внимание уделяется получению летописей климата голоцена, поскольку они исключительно важны как близкие аналоги современности и/или как потенциальные аналоги климата будущего. Наиболее информативными для реконструкции климата голоцена считаются отложения небольших соленых озер аридных и семиаридных зон, которые в силу своих малых размеров обладают исключительной чувствительностью к климатическим изменениям. Исследования осадков малых озер Сибири с целью проведения палеоклиматических реконструкций немногочисленны и основываются главным образом на данных палинологического, диатомового анализов и распределении макро- и микроэлементов.

Предлагаемая работа продолжает начатую нашим коллективом серию публикаций [Солотчина и др., 2008; 2011; Скляров и др., 2010а,б], нацеленных на получение высокоразрешающих летописей климата голоцена Байкальского региона из эвапоритовых разрезов малых соленых озер с интенсивным карбонатонакоплением. Побудительным толчком для развития этого направления послужили работы В. Ласта [Last, 1990, 2002], в которых обсуждается зависимость минерального состава аутигенных карбонатов в осадочных разрезах соленых озер от химического состава воды в контексте палеолимнологических построений. В своих исследованиях мы опираемся на авторский подход к палеоклиматическим реконструкциям, в основе которого лежат детальные минералого-кристаллохимические исследования карбонатов озерных осадков.

Первые обнадеживающие результаты были получены нами при изучении карбонатов в кернах глубоководного бурения озера Хубсугул (Монголия) [Солотчина и др., 2003, Солотчина, 2009]. Следующими объектами исследований послужили карбонатные осадки малых соленых бессточных озер голоценового возраста, расположенных в Приольхонье. Впервые мы получили детальные записи изменений климата голоцена на основе выявления природных ассоциаций низкотемпературных хемогенных карбонатов (Mg-кальцитов, арагонита и моногидрокальцита) и их стратиграфического распределения в осадочных разрезах, кристаллохимических и структурных особенностей индивидуальных карбонатных фаз [Солотчина и др., 2008; 2011; Скляров и др., 2010а,б]. Было показано, что основным источником палеоклиматической информации являются Mg-кальциты, представляющие собой ряд от низко- до высокомагнезиальных разностей вплоть до Са-доломитов. Новыми объектами исследования нами выбраны озера Западного Забайкалья, одним из которых является оз. Верхнее Белое.

Оз. Верхнее Белое расположено в южной части Боргойской степи (Джидинская котловина). Территория характеризуется аридным и семиаридным климатом. Озеро представляет собой остаток обширного древнего водоема. Площадь водного зеркала составляет по разным оценкам от 3 до 4.5 км², средняя глубина 0.85 м, максимальная – 2.7 м. Озерная впадина не имеет стока и характеризуется смешанным типом водно-минерального питания, которое осуществляется как за счет атмосферных осадков, так и за счет родников и ручья Холой, впадающего с севера. Воды озера относятся к соленым, их ионно-солевой состав представлен в табл. 1.

Таблица 1.

Современный ионно-солевой состав вод оз. Верхнее Белое

Сезон	рН	CO ₃ ²⁻ +HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TDS*
		мг/л								
Лето	9.65	6222	3355	1201	29.25	5087	9.91	32.10	4.00	15.95
Зима	9.84	10626	3100	1826	12.24	6580	12.13	43.17	31.80	22.25

*Примечание: TDS – минерализация.

Отбор керна, его первичная обработка, литологическое описание были проведены в ИЗК СО РАН, г. Иркутск. Исследования вещественного состава осадков комплексом методов, включающим рентгеновскую дифрактометрию (XRD), ИК-спектроскопию, лазерную гранулометрию и анализ стабильных изотопов кислорода и углерода ¹⁸O и ¹³C были выполнены в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск. Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре ARL X'TRA (излучение Cu K_α). Частота опробования керна 1 см. Методом ИК-спектроскопии определено суммарное содержание карбонатных минералов в пробах [Солотчина, 2009]. ИК-спектры были записаны на спектрометре Specord 75IR. Гранулометрический анализ терригенного компонента осадков проводился на лазерном микроанализаторе частиц Analysette 22 MicroTec с предварительным растворением карбонатов. Анализ стабильных изотопов ¹⁸O и ¹³C в карбонатах выполнен на масс-спектрометре Finnigan MAT 253. Радиоуглеродное датирование было проведено по карбонатному материалу методом AMS в ЦКП «Геохронология кайнозоя» СО РАН, Новосибирск. Элементный анализ состава осадков проводился методом РФА СИ в Сибирском центре синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск) и методом атомной абсорбции на спектрофотометре SOLAAR-M6 (ИЗК СО РАН, г. Иркутск).

Осадочный разрез вскрыт на глубину 66 см, возраст осадков 9500 лет (¹⁴C). По ряду литологических признаков в керне можно выделить две зоны, граница между которыми приурочена к глубине около 22 см. Нижняя зона (22-66 см) сложена плотными алевритистыми глинами, постепенно вверх по разрезу переходящими в алевропелит и глинистый алеврит. Осадки содержат небольшую примесь крупнозернистого песчаного материала, а в основании разреза – отдельные обломки гравийной размерности. Верхняя зона (0-22 см) представлена преимущественно глинисто-алевритовыми отложениями. В осадках присутствуют створки раковин моллюсков и диатомей.

По данным XRD анализа в осадках доминируют терригенные минералы, среди которых преобладают кварц, плагиоклаз и калиевый полевой шпат, в подчиненных количествах присутствуют слоистые силикаты, в числе которых смектит, иллит, иллит-смектит, мусковит, каолинит, хлорит, эпизодически встречаются гематит, сидерит, изредка амфибол. Аутигенные минералы представлены карбонатами, доля которых в большинстве образцов осадочной толщи составляет около 20% от минерального состава осадка, с максимальным содержанием (~25%) в средней части разреза и минимальным (~15%) в его подошве и кровле. Для выявления всего спектра присутствующих в образцах карбонатных минералов нами использовалось разложение их сложных XRD-профилей на индивидуальные пики функцией Пирсона VII. Моделирование XRD профилей карбонатов показало, что в образцах присутствуют 5-6 карбонатных фаз, соотношение которых меняется вдоль разреза (рис. 1).

Нами установлено, что во всех образцах доминируют Mg-кальциты, являющиеся в соответствии с современными представлениями смешанными кристаллами, структура которых меняется в ряду кальцит–доломит от истинных твердых растворов до смешанослойных структур, определяя их устойчивость. Известно, что количество магния в структуре природных низкотемпературных Mg-кальцитов является важнейшим индикатором физических и химических условий среды их образования [Mackenzie et al., 1983]. Определение содержания MgCO₃ в каждой из фаз проводилось по калибровочным графикам

зависимости величины межплоскостного расстояния d_{104} от содержания мол.% $MgCO_3$. Модельный подход позволил установить, что во всех образцах осадков озера помимо Mg-кальцитов присутствует Ca-избыточный доломит (рис. 1). Арагонит установлен лишь в средней части разреза в следовых количествах.

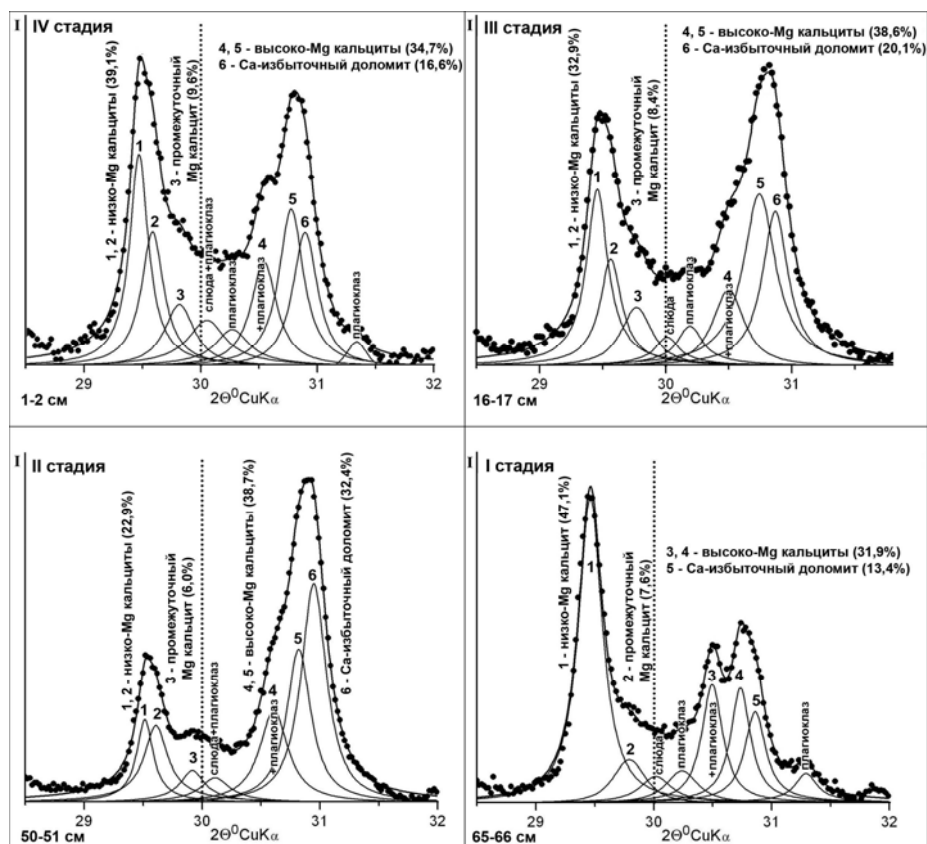


Рис. 1. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей карбонатов осадков оз. Верхнее Белое в области проявления d_{104} пиков. Очевидно хорошее соответствие суммарных модельных профилей (сплошная линия) с экспериментальными (пунктирная линия). При моделировании общее содержание карбонатов в образце принимается за 100%.

Сопоставление карбонатной записи с данными литологического анализа, результатами определения стабильных изотопов ($\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$) и распределением некоторых геохимических индикаторов климатических изменений, позволило воссоздать сложную историю эволюции оз. Верхнее Белое, определяемую климатом региона от послеледникового периода до современности. Установлено, что озеро на протяжении всего голоцена было мелководным, имели место продолжительные перерывы в осадконакоплении. Нами выделено 4 стадии его эволюции. Положительным водным балансом, свидетельствующим о благоприятном влажном климате, характеризуется стадия I (гл. 55-66 см), отвечающая первой половине бореального времени, в которую происходило активное таяние ледников. Стадия характеризуется преобладанием в карбонатной составляющей осадка низко-Mg кальцита, осаждение которого происходит в условиях умеренной насыщенности вод по карбонатам и умеренной солености [Нечипоренко, Бондаренко, 1988]. Об умеренной солености водоема свидетельствует величина Sr/Ca-отношения, которая составляет ~ 0.02 . Доминирование в стадию I низко-Mg кальцита, сопровождающееся самыми низкими в разрезе значениями Mg/Ca и Sr/Ca отношений указывает на высокий уровень стояния воды в озере. Наиболее жесткие аридные условия сложились в стадию II. Скорость осадконакопления очень низкая ~ 0.07 мм/год. В стадию II происходит резкое увеличение содержания высоко-Mg кальцитов и Ca-доломита, в общей сложности на их долю приходится $\sim 70-75\%$ от суммы карбонатов. О значительной аридизации климата и обмелении озера свидетельствуют высокие значения

$\delta^{18}\text{O}$ (процесс испарения превалирует над притоком) и $\delta^{13}\text{C}$ (поглощение ^{12}C при фотосинтезе за счет увеличения первичной органической продуктивности в мелководном озере и уменьшение притока свежих метеорных вод). Это был самый драматический период в жизни озера, скорее всего, оно было плайевым. В стадию III условия в водоеме начинают улучшаться, аридность климата несколько смягчается. В конце стадии III в соответствии с данными карбонатной записи уровень воды в озере вновь падает. Сохраняется вероятность перерывов в осадконакоплении. В последний период существования озера (стадия IV) вплоть до его современного состояния наблюдается постепенное снижение аридности климата в регионе. Во второй половине стадии доля низко-Mg-кальцита и промежуточного кальцита увеличивается, приближаясь к 50% от общего количества карбонатов. Отмечается синхронное уменьшение содержания тяжелых изотопов кислорода и углерода. Полученные данные свидетельствуют о некотором улучшении климатических условий в регионе во второй половине стадии.

В результате проведенных исследований получена карбонатная запись, содержащая сведения о стратиграфическом распределении Mg-кальцитов и Ca-доломитов, в которой количество и соотношение карбонатных фаз определяются величиной Mg/Ca-отношения, соленостью и общей щелочностью вод озера в прошлом, меняющихся в соответствии с климатическими циклами и колебаниями уровня озера.

Литература

Нечипоренко Г.О., Бондаренко Г.П. Условия образования морских карбонатов. – М.: Наука, 1988. – 133 с.

Скляр Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Игнатова Н.В., Изох О.П., Кулагина Н.В., Склярова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М. Детальная летопись климата голоцена из карбонатного разреза соленого озера Цаган-Тырм, Западное Прибайкалье // Геология и геофизика. 2010а. Т. 51. № 3. С. 303-328.

Скляр Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Изох О.П., Кулагина Н.В., Орлова Л.А., Склярова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н. Климатическая история голоцена Западного Прибайкалья в карбонатной осадочной летописи озера Холбо-Нур // Доклады Академии наук. 2010б. Т. 431. № 5. С. 668-674.

Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2009. – 234 с.

Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Столповская В.Н., Карабанов Е.Б., Прокопенко А.А., Ткаченко Л.Л. Минералогические и кристаллохимические индикаторы изменений окружающей среды и климата в голоцен-плейстоценовых осадках озера Хубсугул (Монголия) // Доклады Академии наук. 2003. Т. 391. № 4. С. 27-531.

Солотчина Э.П., Скляр Е.В., Вологина Е.Г., Орлова Л.А., Склярова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М. Карбонаты в осадочной летописи соленого озера Цаган-Тырм (Западное Прибайкалье): новый тип палеоклиматических сигналов высокого разрешения // Доклады Академии наук. 2008. Т. 421. № 3. С. 391-398.

Солотчина Э.П., Скляр Е.В., Вологина Е.Г., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Склярова О.А., Изох О.П., Ухова Н.Н. Климатические сигналы в карбонатной осадочной летописи голоцена озера Намши-Нур, Западное Прибайкалье // Доклады Академии наук. 2011. Т. 436. № 6. С. 814-819.

Last W.M. Geolimnology of salt lakes // *Geosciences J.*, 2002. V. 6. №4. P. 347-369.

Last W.M. Lacustrine dolomite – an overview of modern, Holocene, and Pleistocene occurrences // *Earth Sci. Rev.*, 1990. V. 27. P. 221-263.

Mackenzie F.T., Bischoff W.D., Bishop F.C., Loijens M., Schoonmaker J., Wollast R. Magnesian calcites: Low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior, In R.J. Reeder, Ed., *Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia, U.S.A., 1983. V. 11. P. 97-144.

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД ОЗЕРНЫХ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ САПРОПЕЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.

Страховенко¹ В.Д., Таран² О.П., Восель¹ Ю.С., Аюшеев² А.Б., Болтенков^{2,3} В.В.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: strahova@igm.nsc.ru*

²*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: oxanap@catalysis.ru*

³*Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск*

Сапропель – это органо-минеральные донные отложения пресноводных водоемов, преимущественно биологического происхождения, образующиеся в основном из остатков планктонных и бентосных организмов при большой роли бактериальных процессов, происходящих в поверхностных слоях осадка при малом доступе кислорода. Россия – безусловный мировой лидер по запасам сапропеля. Исследования сапропелей ведутся по многим фундаментальным направлениям: биологическом, экологическом, геологическом, технологическом, а также в прикладных аспектах. На юге Западной Сибири находится более 20 тысяч озер разного размера, водного режима, солености и т.п., и около 3 тысяч из них – на территории Новосибирской области (НСО) с прогнозными ресурсами сапропеля порядка 2.5 млрд. м³ [Плаксин, Кривонос, 2007; Департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды НСО - <http://dproos.nso.ru/inoe/Pages/tematics.aspx>].

При формировании донных осадков в озерах в зависимости от климата и рельефа расположения озерной системы возможно поступление обломочной, хемогенной и органогенной частей осадка в различных соотношениях. Сапропелевые залежи формируются за счет процессов разложения исходного органического материала растительного и животного происхождения, главным образом под влиянием микроорганизмов, а также в результате синтеза последними новых соединений, необходимых для их собственной жизнедеятельности, которые, как и продукты их метаболизма, оседают и накапливаются на дне водоемов. В зависимости от состава органической и минеральной частей сапропели подразделяют на несколько видов: органические (зольность до 30%), органо-минеральные (зольность 30-50%), минерально-органические (зольность 50-70%), минерализованные (зольность 70-85%).

Цель данной работы – выявления закономерностей образования сапропелей определенного вида в зависимости от геохимии озерной воды.

Объектами исследования послужили озерные системы с сапропелевым донным осадком, расположенные на юге Западной Сибири. В основном исследуемые озерные системы находятся на территориях Барабинской и Кулундинской равнин. В целом территорию можно охарактеризовать, как бессточную, слабо дренированную, аккумулирующую влагу и легкорастворимые соли. Почвообразующие породы, через которые дренируются воды, представлены озерно-алювиальными и субаэральными лессовидными суглинками с разной степенью засоления. Среди почв водосборных площадей изученных озерных систем господствуют солонцы, засоленные полугидро- и гидроморфные почвы (лугово-черноземные, луговые, болотные) [Сысо, 2007]. Просачиваясь сквозь такие почвы, воды Барабы накапливают элементы-галогены и легкорастворимые щелочные катионы.

Определение химического состава вод озер проводилось по многим параметрам, которые относятся к группам общих показателей и неорганических веществ 1-4 классов опасности. Среди общих показателей в полевых условиях определяли: рН, Eh, жесткость (Са+Mg), минерализацию и некоторые другие. Из неорганических компонентов определяли основные ионы и микроэлементы 1-4 классов опасности. Воды изучаемых озер, в силу проходящих в них геохимических процессов, которые определяются климатом, рельефом, стоком и многими другими факторами, относятся к средне-минерализованным (от 0.5 г/л до

2.5 г/л) таблица 1. В водах изучаемых озер преобладают чаще всего два аниона (гидрокарбонат HCO_3^- + сульфат SO_4^{2-} или гидрокарбонат HCO_3^- + хлорид Cl^-) и три катиона

Таблица 1.

Ионный состав вод (мг/л) озер Западной Сибири и Байкальского региона

Озеро	pH	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}
Канкуль	9	631	495	485	630	16	163	60	0.58
Канкуленок	9.3	429	37	72	201	6.5	39	30	0.03
Иткуль	8.9	935	32	345	397	16	102	22	0.5
Бергуль	8.9	313	12	15	73	14	39	25	0.12
Барчиха	8.9	313	27	24	124	13	39	28	0.04
Камбала	9.3	227	46	86	93	8.6	32	40	0.05
Ярголь	8.4	327	3	17	81	23	20	25	0.08
Куклей	9	367	58	257	236	44	48	27	0.04
Кротовое	8.8	512	278	250	235	18	63	59	0.05
Кусган	8.5	357	555	384	320	28	98	85	0.07
Духовое	8.5	631	1.1	0.3	6.6	1.4	6.3	9	0.40
Очки	5.8	429	343	21	0.3	0.1	0.2	1	0.09

(натрий Na^+ , кальций Ca^{2+} , магний Mg^{2+}) рис. 1. В изучаемых озерах общая закономерность, проявляемая для вод озер, в основном, выполняется с некоторыми нарушениями. Так, с увеличением минерализации озерной воды происходит относительный рост содержания ионов ($\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$). Но если при минерализации до 500-1000 мг/л в составе озерной воды преобладает HCO_3^- ионы, то при минерализации, свыше 0.1% – чаще всего преобладает не сульфат ион SO_4^{2-} , а к гидрокарбонату добавляется хлор Cl^- . При этом среди катионов во всех озерах преобладает Na^+ , и к нему чаще всего, с увеличением солености, добавляется Mg^{2+} . Обращает на себя внимание резкое превышение ионов магния над ионами кальция,

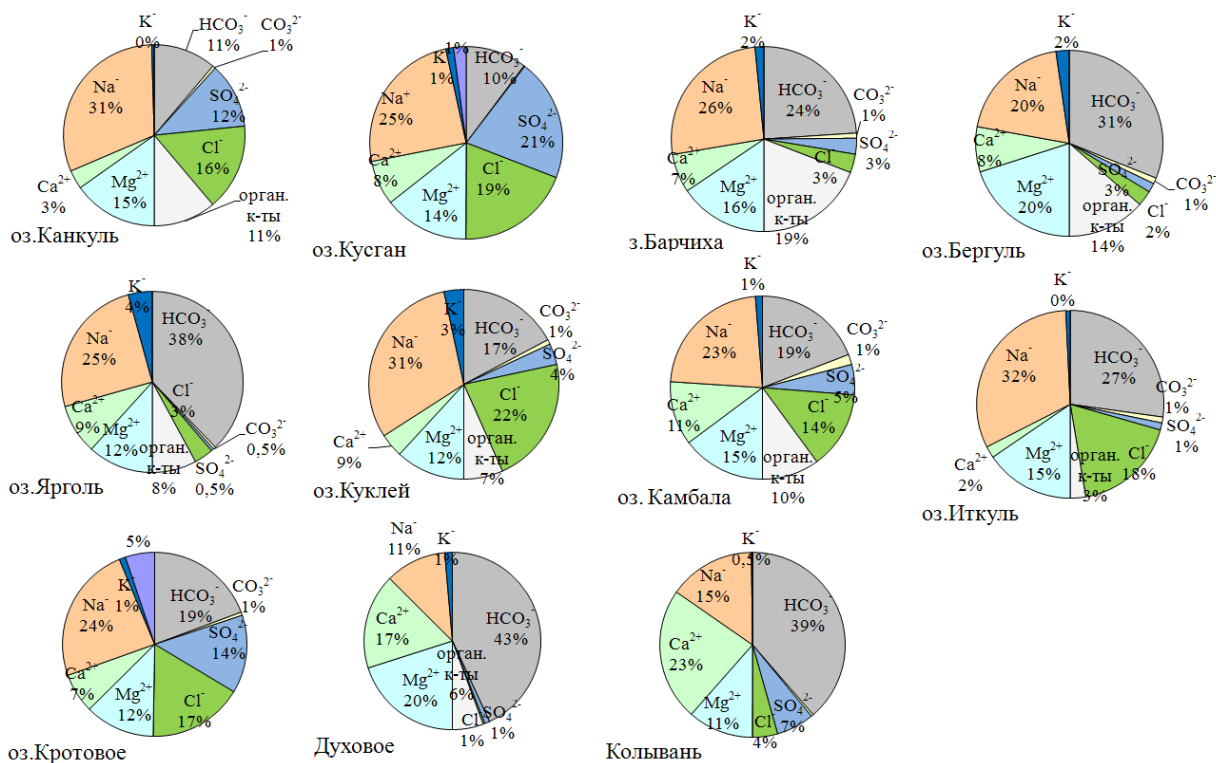


Рис. 1. Химический состав воды в озерах с сапропелевым типом донных осадков

особенно в процессе соленакопления в озерных системах. Гидробиологическими исследованиями многих авторов показана особая роль Ca^{2+} в стабильном развитии гидробионтов. Живые организмы активно извлекают и концентрируют в себе кальций [Водоемы., 1999]. Возможно, дефицит концентраций кальция в воде изученных озер связан с тем, что отбор проб происходил в мае месяце в период первого максимума развития фитопланктона.

Согласно полученным авторами аналитических данным воды озер по микроэлементному составу ничем не выделяются, и их концентрации находятся на уровне значений полученных для северных озер Евразии [Reimann, Caritat, 1998].

Сравнительный анализ минерального состава вод с органно-минеральным составом сапропелевых залежей изученных озерных систем показал, что малозольный биогенный сапропель образуется в озерах, в водах которых среди анионов резко доминирует гидрокарбонат ион HCO_3^- и присутствует значительное количество растворенного органического вещества (рис. 2). Что касается катионного состава вод, то влияния величин преобладания того или иного катиона (натрия, кальция, магния) на образования биогенного, кластогенного или смешанного сапропеля не выявлено.

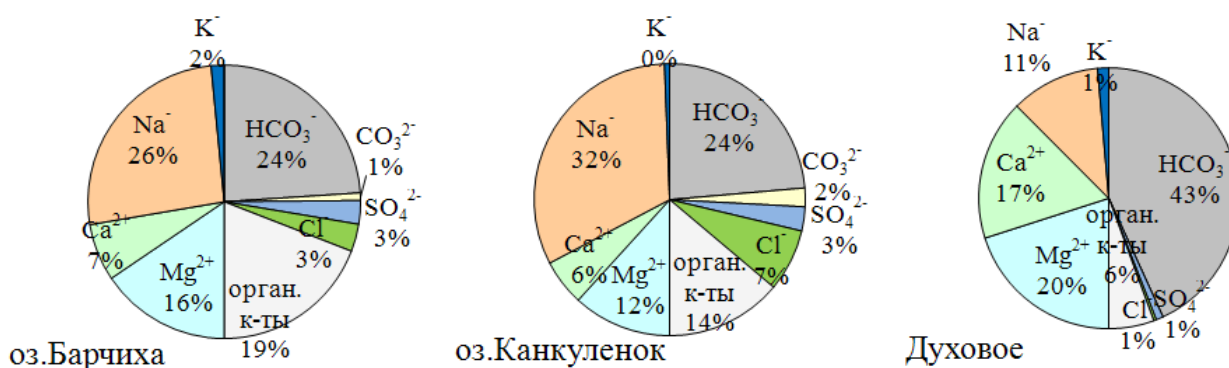


Рис. 2. Химический состав воды озер с малозольным биогенным сапропелем

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН №125.

Литература

Водоемы Алтайского края: биологическая продуктивность и перспективы использования / Л. В. Веснина, В. Б. Журавлев, В. А. Новоселов и др. – Новосибирск: Наука, Сибирское предприятие РАН, 1999. – 284 с.

Плаксин Г.В., Кривонос О.И. Термохимическая переработка озерных сапропелей: состав и свойства продуктов // Российский химический журнал. 2007. Т.11. №4. С.140-147

Сайт Департамента природных ресурсов и охраны окружающей среды Новосибирской области - <http://dproos.nso.ru/inoe/Pages/tematics.aspx>

Сысо А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири / Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т почвоведения и агрохимии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 277 с.

Reimann C., Caritat P. Chemical elements in the environment. – Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 1998. – 398 p.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В СИСТЕМЕ «АТМОСФЕРА-ПОЧВА-ПРИТОКИ БАЙКАЛА»

Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск.

e-mail: tarasova@igc.irk.ru

Неотъемлемым компонентом разных сред биосферы являются органические вещества (ОВ), которые по количеству и качественному составу различны. Именно органическое вещество, растворенное и взвешенное, «косное» и «живое» по В.И. Вернадскому [1954] определяет в основном ту разницу в свойствах, которая существует между природными водами и растворами тех же солей и газов в дистиллированной воде [Скопинцев, 1950]. Важным аспектом взаимодействия суши с водоемами является комплексность исследования. Нами в данном сообщении представлены исследования качественного состава органического вещества в системе «атмосфера-почва-притоки Байкала». Качественный состав органического вещества определялся на основе величин отношения C:N и C:P. Величины отношения C:N и C:P дают возможность судить о генетической природе ОВ. В планктонных организмах C:N=5:7, в гумусе почв (и в современных морских грунтах) оно равно 8:12, в водных и наземных растениях – 20:40. Узкому отношению C:N соответствует узкое отношение C:P (около 150), при широком C:N – C:P больше 500 [Скопинцев, 1950].

На территории Иркутской области, благодаря богатому ресурсному потенциалу, размещены отраслевые комплексы: топливно-энергетической, химической, лесной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, цветной металлургии и др. Следует отметить, что значительная часть загрязнения от предприятий поступает в окружающую среду с их атмосферными выбросами. В связи с тем, что снеговой покров в Иркутской области лежит довольно продолжительное время, 5-6 месяцев, он может являться показателем загрязнения атмосферы за этот период времени.

Первые сведения о содержании органического вещества и биогенных элементов в атмосферных осадках и эоловой взвеси над Байкалом приведены в [Вотинцев, Мещерякова, 1957; Вотинцев и др., 1975]. К сожалению, исследования органического вещества ограничивались определением перманганатной окисляемости, а биогенные элементы – их минеральными соединениями (аммонийный, нитритный и нитратный азот, фосфатный фосфор) только в растворенной форме, причем фильтрация талой снеговой воды проводилась через бумажные фильтры синей ленты, а отбор проб покрова на акватории озера и его бассейна осуществлялся в конце марта. Нами исследования были дополнены определением органических форм углерода, азота и фосфора как в растворенной, так и во взвешенной фракции.

Климатические условия бассейна Байкала отличаются большим разнообразием. Климат здесь резко континентальный, с резко выраженной территориальной и вертикальной зональностью. Зима холодная, малоснежная и продолжительная; лето короткое и засушливое. По многолетним данным, среднегодовая температура колеблется от +0.3 до –5° С. Абсолютный минимум зимних температур достигает –55 °С. Безморозный период продолжается от 45 дней в году на северо-востоке до 125-130 дней в южной части бассейна. В суровые бесснежные зимы почва промерзает на большую глубину [Атлас Байкала, 1993].

Осадки распределяются неравномерно: от 220 до 430 мм в год. Они выпадают в основном во второй половине лета. Весной испаряемость настолько высока, что местами превышает сумму выпадающих осадков [Атлас Байкала, 1993].

В структуре почвенного покрова преобладают горно-таежные почвы, пески и выходы горных пород, незначительная доля приходится на черноземы, различного типа подзолистые почвы, дерново-карбонатные, серые лесные, аллювиально-луговые, болотно-торфянистые, солонцы и аллювиально-болотные почвы [Атлас Байкала, 1993].

Бассейн Байкала богат водными ресурсами. Суммарный поверхностный сток воды в озеро в границах водосборного бассейна составляет 60.4 тыс. куб. км в год. Главная артерия бассейна – река Селенга, кроме того, на его территории насчитывается свыше 330 рек и речек [Бочкарев, 1959; Вотинцев, 1961; Вотинцев и др., 1965].

С конца февраля-начала марта 1992-2003 гг. пробы снегового покрова отбирались в рамках снегоотбора, организованного Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, по профилям: Иркутск-Листвянка, Баяндай-Иркутск-Слюдянка, Иркутск-Голоустное, Муруй-Жигалово, а также по побережью Южного Байкала от Слюдянки до Танхоя, в Тункинской долине и в городах: Иркутск, Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово, Зима, Саянск, Байкальск, Слюдянка, Шелехов. Выбор этой схемы пробоотбора определялся с учетом доминирующих ветров, различных типов ландшафтов и размещения промышленных и сельскохозяйственных предприятий. Пробы отбирались металлическим пробоотборником в чистые полиэтиленовые пакеты. При отборе учитывались расстояние от магистралей (не менее 150 м), толщина снегового покрова, площадь, с которой был произведен отбор проб снега. До проведения анализа снег хранился в неотапливаемом темном помещении.

Материалом для настоящего сообщения явился также отбор проб почвы в июле-августе 1997-2010 гг и, наконец, многолетние ежемесячные исследования в основных притоках Байкала.

Отбор проб почв производился методом конверта почвенным буром на глубину до 20 см. Отбор проб снега производился на всю глубину снегового покрова. Отобранные пробы транспортировались в институт геохимии, где хранились до начала проведения аналитических работ в морозильной камере при -30°C . Более подробно процедура выбора точек пробоотбора описана А.А. Мамонтовым [2001]

Органический углерод определялся персульфатным окислением и по методу сухого сожжения, органический азот – по методу Къельдаля в модификации М.Я. Дудовой, общий фосфор – персульфатным окислением, все эти методы подробно описаны в [Тарасова, 1975; Тарасова, Мещерякова, 1992].

Исследуемые компоненты трофического статуса в снеге Иркутской области и Прибайкалья распределены неравномерно и изменяются в широких пределах: общее количество взвеси – от 6.6 мг/л до 1320 мг/л; аммонийный азот (N-NH_4^+) – от 4-14 мкг/л до 680 мкг/л; нитритный азот (N-NO_2^-) – от 0.4 до 42 мкг/л; нитратный азот (N-NO_3^-) – от 46 мкг/л до 1019 мкг/л; азот органический (Norg) от 40 до 2360 мкг/л; углерод органический (Corg) от 0.71 мг/л до 34.93 мг/л; фосфор минеральный – от 4 мкг/л до 160 мкг/л; фосфор органический (Porg) – от 4 мкг/л до 313 мкг/л; кремний (Si-SiO_2) от 460 мкг/л до 3400 мкг/л. Общей закономерностью является преобладание фосфора (минерального и органического) и углерода во взвешенной фракции (до 99 %). Следует отметить, что величины отношения аммонийного азота к нитратному максимальны вблизи промышленных городов и убывают по мере удаления от источника загрязнения, таким образом, они могут служить для обнаружения источника загрязнения. Содержание фосфора в атмосферных осадках над акваторией озера несколько ниже, чем наблюдаемые в различных районах мира. Так, среднегодовая концентрация общего фосфора в атмосферных осадках над Нарочанскими озерами составляет 30 мкг/л [Экологическая система Нарочанских озер, 1985], над Ладожским озером – 32 мкг/л [Химический состав атмосферных осадков на европейской территории СССР, 1964; Ладожское озеро, 2000; 2002; Онежское озеро, 1999], в снеге из района оз. Кун-Лейка (Канада) концентрация фосфора достигает до 59 мкг/л [Adams et al, 1979]. Среднегодовые значения общего азота на северо-западе Белоруссии в бассейне р. Неман составляют 1500 мкг/л [Экологическая система Нарочанских озер, 1985], что в 2.5 раза превышает максимальное содержание общего азота в осадках над Байкалом (600 мкг/л) [Тарасова, Мещерякова, 1992; Тарасова и др., 1986; Ходжер и др., 1987].

Концентрация Corg. в снежном покрове озера Байкал изменяется от 1.00 до 13.60 мг/л. Органическое вещество эоловой взвеси составляет в среднем 30%. Как правило, наибольшее количество органического вещества отмечалось у берегов озера и в населенных пунктах, к

центру же происходит его снижение. Максимальные концентрации органических форм азота и фосфора, как и углерода, найдены у городов Байкальска, Улан-Удэ, Селенгинска, Нижнеангарска, Иркутска, Шелехова, Усолье-Сибирского и др.

Содержание элементного состава органического вещества почвенного покрова Байкальского региона крайне неравномерно. Повышенные величины найдены в населенных пунктах (углерода до 8.8%, азота до 1.3%, фосфора до 0.09% сухого веса). Минимальные (1.1, 0.1 и 0.004% соответственно) – на острове Ольхон. Более высокое содержание органического вещества в почвенном покрове южной части озера, нежели в средней и северной, видимо, обусловлено влиянием атмосферного переноса со стороны Черемхово-Усольско-Ангарско-Иркутского промышленного комплекса.

По содержанию органического вещества (углерода, азота и фосфора) воды притоков Байкала существенно различаются. Его сезонная изменчивость подчинена общей закономерности: минимальные значения приурочены к зимнему периоду. С увеличением расходов воды в реке во внепаводковое время концентрация органического вещества вод притоков обычно выше, чем зимой. С увеличением расходов воды в реке в период весенних паводков и при выпадении обильных осадков (хотя и не вызывающих паводки) содержание органического вещества возрастает, в отдельных случаях достигая своего максимума. Для большинства исследованных рек годовой максимум органического вещества приходится на период весеннего паводка (апрель-июнь). Для некоторых из них (реки Турка, Хара-Мурин, Рель, Тья) этот максимум – единственный в году; в других реках (Снежная, Мысовая, Бугульдейка, Томпа) наряду с осенним наблюдается второй (летний) максимум, приходящийся на июль-август или даже сентябрь. Самые крупные притоки Байкала – Селенга, Баргузин, Верхняя Ангара – в отличие от других рек характеризуются высокими значениями органического вещества на протяжении всего летнего периода (с мая по сентябрь), что связано прежде всего с большой площадью их водосбора.

Отношения углерода к азоту и фосфору в снежном покрове городов очень низки, на акватории озера они возрастают, но остаются ниже, чем наблюдаются в водах притоков озера и в самом озере. Так, в снежном покрове Байкальского региона весовые величины отношений C:N изменяются от 2 до 30, C:P – от 20 до 550; в притоках озера в нефильтрованной воде они составляют соответственно – 7-16 и 226-770; во взвешенном веществе вод притоков – 10-30 и 208-735. Самые низкие величины указанных отношений отмечались в почвенном покрове и составляли соответственно 3-20 и 30-380.

Как видно, в притоках озера происходит обогащение вод азотом и фосфором за счет разрушения взвешенного аллохтонного органического вещества из почвенного покрова и атмосферных осадков. Особенно четко такая закономерность проявляется в период паводка в реках.

Выполненные исследования поддержаны грантами РФФИ № 04-05-64870, № 07-05-00697, № 10-05-00663.

Литература

Атлас Байкала. Гл. редактор Г.И. Галазий. – М.: Федеральная служба геодезии и картографии России, 1993. – 160 с.

Бочкарев П.Ф. Гидрохимия рек восточной Сибири. – Иркутск: Иркутское книжное изд-во, 1959. – 155 с.

Вернадский В.И. Очерки геохимии. Избранные сочинения. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 654 с.

Вотинцев К.К. Гидрохимия озера Байкал // Тр. Байкал. лимнол. ст. АН СССР. 1961. Т. 20. – 311 с.

Вотинцев К.К., Глазунов И.В., Толмачева А.П. Гидрохимия рек бассейна озера Байкал // Тр. ЛИИ СО АН СССР. 1965. Т.8 (28). – 495 с.

Вотинцев К.К., Мещерякова А.И. Роль эолового переноса в формировании донных отложений и химического состава вод Байкала // ДАН АН СССР. 1957. Т. 141. № 6. С 1426-1428.

Вотинцев К.К., Мещерякова А.И., Поповская Г.И. Круговорот органического вещества в озере Байкал. – Новосибирск: Наука, 1975. – 190 с.

Ладожское озеро. Мониторинг, исследование современного состояния и проблемы управления Ладожским озером и другими большими озерами. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2000. – 490 с.

Ладожское озеро – прошлое, настоящее, будущее. – СПб: Наука, 2002. – 327 с.

Мамонтов А.А. Полихлорированные дибензо-пара-диоксины и родственные соединения в экосистеме озера Байкал. – М.: Академия наук о Земле, 2001. – 68 с.

Онежское озеро. Экологические проблемы. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1999. – 293 с.

Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) // Тр. ГОИН. 1950. Т. 17(29). – 290 с.

Тарасова Е.Н. Органическое вещество вод Южного Байкала. – Новосибирск: Наука, 1975. – 148 с.

Тарасова Е.Н., Мещерякова А.И. Современное состояние гидрохимического режима озера Байкал. – Новосибирск: ВО «Наука», 1992. – 144 с.

Тарасова Е.Н., Мещерякова А.И., Ходжер Т.В. Органическое вещество атмосферных осадков в химическом балансе Байкала // Комплексные методы контроля качества природной среды. – Черноголовка, 1986. С.128.

Ходжер Т.В., Тарасова Е.Н., Андрухова В.Я. Органическое вещество и биогенные элементы в атмосферных осадках и задачи дальнейших исследований // Региональный мониторинг состояния озера Байкал. 1987. С.71-79.

Химический состав атмосферных осадков на европейской территории СССР / Дроздова В.М., Петренчук С.П., Селезнева Е.С. и др. – Л.: Гидрометеоздат, 1964. – 209 с.

Экологическая система Нарочанских озер. – Минск: Изд-во Университетское, 1985. – 302 с.

Adams W.P., English M.C., Lasenby D.C. Snow and ice in the phosphorus budget of a lake in South Central Ontario // Water Res. 1979. V.13, № 2. P. 213-215.

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МЕЛКОВОДНОГО ОЗЕРА БАССЕЙНА БЕЛОГО МОРЯ

Филина К.В.

*Институт экологических проблем Севера УрОРАН, г. Архангельск,
e-mail: filinakov@gmail.com*

Донные отложения водоемов представляют собой сложную многокомпонентную систему, имеющую чрезвычайно важное значение для функционирования экосистемы в целом. В водных экосистемах они играют роль биогеохимического барьера, через который происходит обмен вещества и энергии [Белкина, 2011]. Донные отложения формируются под воздействием сложной совокупности природных процессов: климатических, гидрологических, физических, химических и биологических, протекающих как в самом озере, так и на его водосборной площади [Субетто, 2009]. Роль их в экосистеме озера сводится к тому, что, являясь хранилищем значительных запасов различных соединений, донные отложения могут при определенных условиях поставлять их обратно в толщу воды.

Исследования вещественного состава донных осадков в целом включают определения гранулометрического, минерального и химического составов, а также абсолютного возраста осадков.

Гранулометрический состав донных отложений озерных экосистем является одним из основных параметров, характеризующих типы осадков, а также дающих возможность судить о механизме процесса седиментации и динамике водной среды конечного водоема стока. Он оказывает влияние на аккумуляцию органического вещества, физико-механические, окислительно-восстановительные условия, поглонительную способность, структурное состояние осадков [Шерышева и др., 2009]. Гранулометрический состав осадков является функцией гранулометрического состава пород областей питания, динамики среды переноса и седиментации, физико-химических и биолого-химических условий формирования осадков. Результаты гранулометрического анализа в лимнологии используются в основном: 1) для выделения тех или иных разновидностей осадков, согласно принятой классификации; 2) для картирования распространения по акватории тех или иных гранулометрических разновидностей; 3) для определения характера изменения гранулометрического состава донных отложений по разрезу, чтобы установить характер гидрологического режима и изменение уровневого режима озера в прошлом [Субетто, 2009].

Еще одной из важнейших характеристик озерных отложений является содержание органического вещества (ОВ), которое оценивается по содержанию органического углерода или по потерям при прокаливании (ППП, $T = +550\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Нами был исследован гранулометрический состав донных отложений малого озера Вильно, расположенного в Каргопольском секторе Кенозерского национального парка (КНП, юг Архангельской области), а также определено содержание органического углерода и ППП в этих отложениях. Озеро Вильно относится к водосбору Белого моря и имеет ледниковое происхождение, характеризуется как мелководное (средняя глубина 2.3 м) и маловодообменное, что обуславливает преобладание внутриводоемных гидрохимических процессов [Широкова и др., 2008].

Отбор проб поверхностного слоя донных отложений (0-10 см) проводился в июле 2009г. Расположение станций отбора проб донных осадков приведено на рисунке 1.

Гранулометрический состав донных отложений проводили во влажных пробах по ГОСТ 12536-79 [1979] пипеточным методом. Перед проведением анализа образцы осадков кипятили с пиродифосфатом нав течение 1 часа, чтобы избежать коагуляции частиц. Определение содержания органического углерода проводилось в воздушно-сухих пробах на СНN-анализаторе 185 HewlettPackard (США). Также в образцах донных отложений были определены потери при прокаливании при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Heiri et al., 2001].

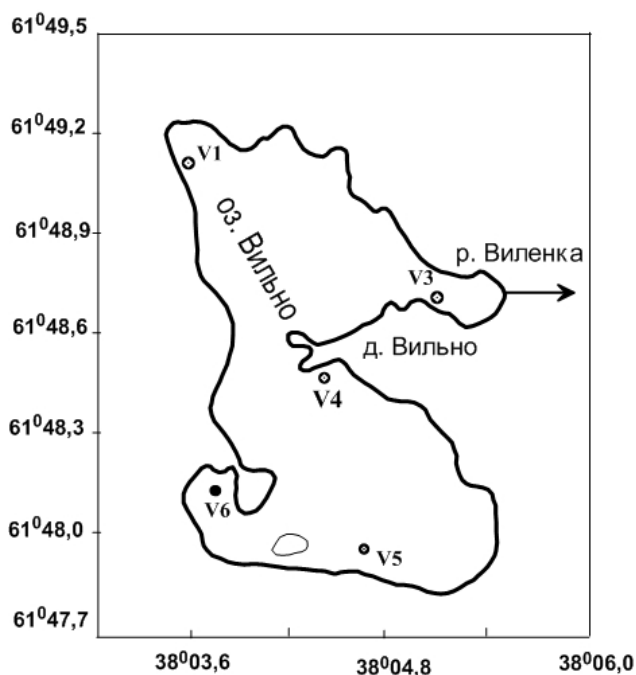


Рис. 1. Расположение станций отбора проб донных отложений в оз. Вильно (КНП, Архангельская область)

Таблица 1.

Фракционный состав донных отложений оз. Вильно, %

Точка отбора проб	Размер фракций, мм						$\Sigma_{ал}^*$	$\Sigma_{пел}^{**}$	Тип и наименование осадка [Субетто, 2009]
	Псаммиты > 0.1	Алевриты		Пелиты					
		0.1-0.05	0.05-0.01	0.01-0.00	0.005-0.001	< 0.001			
V1	5.1	33.0	12.6	28.4	10.6	10.3	45.6	49.3	Смешанный; песок алевроглинистый
V3	29.1	20.3	29.2	10.4	11.0	отс.	49.5	21.4	Смешанный; песок алевроглинистый
V4	6.9	9.9	47.3	35.0	0.9	отс.	57.2	35.9	Алевритовый; алеврит
V5	10.1	20.7	37.3	отс.	29.3	2.6	58	31.9	Смешанный; алеврит песчаноглинистый
V6	12.0	23.2	33.0	23.2	8.6	отс.	56.2	31.8	Алевритовый; песчаный алеврит

* $\Sigma_{ал}$ – сумма алевритовых фракций;

** $\Sigma_{пел}$ – сумма пелитовых фракций.

По данным гранулометрического анализа (табл. 1) видно явное доминирование алевритовых фракций, которое происходит в основном за счет вклада мелкоалевритовых частиц. Лишь в точке V1 суммы алевритовых и пелитовых фракций находятся на одном уровне (45.6 и 49.3 % соответственно). Согласно гранулометрической классификации [Субетто, 2009] осадки относятся к смешанному и алевритовому типу, что наглядно отражено на трехкомпонентной треугольной диаграмме (рис. 2). Поверхностный слой донных отложений оз. Вильно в основном представлен илами, для которых характерно низкое содержание карбонатов (табл. 2).

В работе [Шерышева и др., 2009] рассматривалось влияние морфометрических характеристик и трофического статуса озер на формирование фракционного состава донных отложений. Одним из важных факторов формирования специфики фракционного состава авторы рассматривали небольшую глубину озёр (до 6 м), что характерно и для оз. Вильно. В данных условиях преобладает скорее всего аэробная деструкция органического вещества, которая не обеспечивает полного разложения трудноокисляемых веществ и органическая материя не разлагается до мелких частиц. Подтверждением неполной деградации ОВ в водной среде служат высокие значения содержания органического углерода не только в поверхностном слое (табл.2), но и при углублении в толщу донных отложений до 50 см. Также одним из источников формирования пелитовых фракций указывалось развитие фитопланктона. В озере Вильно летом зафиксированы повышенные значения биомассы фитопланктона [Широкова, 2008] и, как следствие суммарное содержание пелитовых фракций 21.4-49.3%, что выше значений, указанных в работе [Шерышева и др., 2009], – до 10%.

Содержание грубодисперсной фракции во всех пробах варьировало от 5.1 до 29.1% при среднем значении для всей выборки 12.6%. При исключении из выборки ее максимального значения 29.1% (в точке V3) среднее значение уменьшается до 8.5%. Повышенное содержание псаммитов в точке V3 по сравнению с другими образцами можно связать с активным гидродинамическим режимом вблизи истока р. Виленки (рис.1).

По содержанию тонкодисперсных фракций донные отложения озера можно отнести к грубодисперсным [ГОСТ 9169-75, 1976]

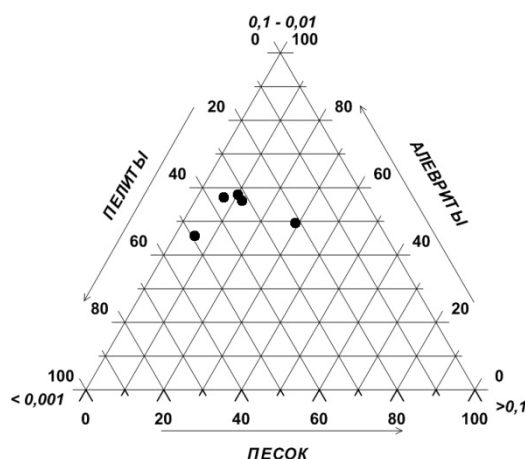


Рис. 2. Гранулометрические характеристики донных отложений оз. Вильно.

Таблица 2

Химические характеристики донных отложений оз. Вильно

Точка отбора	pH	Влажность осадка, %	C _{орг} , %	ППШ ₅₅₀ , %	CO ₃ ²⁻ , %
V1	7.2	75.5	9.96	27.45	5.5
V3	6.6	76.8	12.90	32.61	7.55
V4	6.8	81.9	13.68	35.00	7.3
V5	4.2	78.2	9.85	28.57	0.3
V6	6.7	80.4	15.91	46.51	0.95

Согласно классификации Н.В. Кордэ по количественному содержанию органического вещества осадки можно отнести к органическим сапропелитам [Кордэ, 1960].

Содержание ОВ в донных осадках тесно связано с их гранулометрическим составом [Романкевич и др., 2001]. Однако в нашем случае корреляционный анализ не выявил никаких заметных связей в распределении органического вещества по фракциям осадка. Корреляция гранулометрических фракций с содержанием органического углерода для псаммитов была

слабой ($r = 0.24$), для алевритовых и пелитовых фракций – средняя ($r = 0.39 \div 0.42$). В целом можно сделать вывод, что органическое вещество поверхностного слоя донных отложений оз. Вильно мозаично распределяется по всем частицам грунта.

Общепринятым коэффициентом пересчета содержания $C_{\text{орг}}$ в концентрации органического вещества считается 2 [Агатова и др, 2005]. Таким образом, концентрации ОВ, полученные методом сухого сжигания на СНН-анализаторе, варьируют от 19.70 до 31.82%, при среднем содержании ОВ 24.92%. Сравнительный анализ данных, полученных разными методами, показал, что значения ППП ($T = +550 \text{ }^\circ\text{C}$) несколько выше значений, полученных на СНН-анализаторе. Такую разницу можно объяснить тем, что при длительном прокаливании (в течение 4-х часов) образцы осадков теряли летучие соли, неорганический углерод, а также воду, связанную глинистыми минералами или оксидами металлов [Heiri et al., 2001].

Выводы.

1. Поверхностный слой донных отложений оз. Вильно представлен сапропелистыми илами с низким содержанием карбонатов.
2. Осадки относятся к грубодисперсным смешанного типа с преобладанием алевритовых фракций.
3. Содержание органического вещества в осадках достаточно высокое, что объясняется его неполной деградацией, как в толще воды, так и в донных отложениях.

Автор признателен А.В. Чупакову и Р.Б. Ивахновой за помощь в экспедиции и работе, администрации Кенозерского национального парка за поддержку, Н.М. Кокрятской за ценные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ-Север № 11-05-98802.

Литература

Агатова А.И., Аржанова Н.В., Лапина Н.М. и др. Пространственно-временная изменчивость органического вещества в прибрежных экосистемах Кавказского шельфа Черного моря // *Океанология*. 2005. Т.45. №4. С. 670-677.

Белкина Н.А. Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных элементов в озерных экосистемах // *Труды Карельского научного центра РАН*. 2011. № 4. С. 35-41.

ГОСТ 12536-79 Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава.

ГОСТ 9169-75 Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация.

Кордэ Н.В. Биостратификация и типология русских сапропелей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 220 с.

Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в арктических морях России. – М.: Наука, 2001. – 302 с.

Субетто Д.А. Донные отложения озер: Палеолимнологические реконструкции. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2009. – 339 с.

Шерышева Н.Г., Ракитина Т.А., Поветкина Л.П. Условия формирования гранулометрического состава иловых отложений на территории национального парка «Самарская Лука» // *Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии*. Самарская Лука. 2009. Т. 18, № 3. С. 104-113.

Широкова Л.С., Воробьева Т.Я., Забелина С.А., Морева О.Ю., Климов С.И. Характеристика продукционно-деструкционных процессов малых озер Архангельской области // *Современные проблемы науки и образования*. 2008. № 5. С. 17-24.

Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content insediments: reproducibility and comparability of results // *Journal of Paleolimnology*. 2001. № 25. P.101-110.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РЕЧНЫХ ВОДАХ БАСЕЙНА СЕЛЕНГИ

Хажеева З.И., Плюснин А.М.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ

Химический состав речных вод отражает общие природно-климатические особенности данного региона (количество атмосферных осадков, температурный режим, тип почв и растительности) и конкретные условия на водосборе (состав пород, геоморфологические особенности). В то же время, речные воды подвержены активной нагрузке (водопотребление) и пассивному антропогенному воздействию (сброс сточных вод) и их химический, в том числе микроэлементный, состав служит интегральным показателем воздействия хозяйственной деятельности.

Микроэлементный состав рек бассейна Селенги наименее изучен. Все возрастающее антропогенное воздействие на водотоки и возможная токсичность повышенного содержания в воде ряда металлов для гидробионтов привлекает внимание к уровням концентрации металлов в воде рек. На рис.1 приведены усредненные содержания 35 элементов в воде рек, нормированные к содержанию рек мира [Шварцев, 1998].

В р. Селенга высокий промывной режим обуславливает относительно низкие концентрации большинства элементов. Среди осадочных пород в первую очередь наиболее интенсивно выщелачиваются карбонатные, они насыщены преимущественно Ca, Sr, Mg, V. Воды, сформированные на этих породах, помимо указанных элементов, обогащены также Ba, Sn, Cs, Zn, Cu. Кислые породы содержат повышенные количества лантаноидов, что подтверждается приведенным рис. 1а.

В дельте р. Селенги происходит осаждение речных наносов, постоянным компонентом которых являются глинистые минералы, которые слагают тонкопелитовую и пелитовую части фракций? наряду с другими минералами. Глинистые отложения концентрируют большинство элементов. Карбонатная составляющая речных наносов представлена двумя генетическими типами – терригенным и аутигенным. В речных наносах дельты встречаются карбонатные алевропелитовые и пелитовые илы, в которых содержание карбонатов достаточно существенно. Относительно повышенная биогенная нагрузка, гумификация водосбора, частичное развитие процессов оглеения активизируют миграцию Ca, Mg, Na, Mn, P, Ni, Cu, Zn, Ga, Ba, Sr, а также элементов антропогенного происхождения Sn, Cr, Ni, Cd, Sc и лантаноидов (рис. 1 б).

В притоках р. Селенги реках Чикой, Хилок, Уда, Джиды и Темник прослеживаются закономерности, характерные для р. Селенга, однако, обращают внимание существенно большие содержания лантаноидов в водах р. Чикой. Характерной особенностью всех рек является заметное содержание Sb, Sn, Sc, что обусловлено выносом их с водосбора с гумусом и усилением биогеохимического круговорота Mn и Zn (рис. 1 в).

Минимальные фоновые уровни растворенных металлов, наблюдаемые в реках бассейна Селенги, дренирующих залесенные гористые малонаселенные водосборы (в верховье рр. Селенга (Монголия), Джиды, Хилок, Чикой, Уда и р. Темник) составляют 1.9-9.8 мкг Cu/л, 4.3-36.2 мкг Zn/л, 1.4-28.3 мкг Mn/л, 0.08-0.86 мкг Cr/л, 0.4-3.4 мкг Ni/л, 0.02-0.09 мкг Cd/л, 1.2-5.7 мкг Pb/л, 20.4-80.5 мкг Fe/л, 0.08-0.32 мкгAs/л, 0.1-0.7 мкгHg/л. На участках рек Селенга, Уда, Хилок с большим уровнем общей антропогенной нагрузки средние содержания растворенных Zn, Cu, Pb, Ni возрастают почти 1.4-3 раза и Fe и Mn – в 3-6 раз. При увеличении техногенной нагрузки в виде поступления стоков с хвостохранилища горнорудных предприятий (рр. Модонкуль, Хангал) возрастание может достигать для Zn, Cu 1.5-2.3 порядка относительно фона.

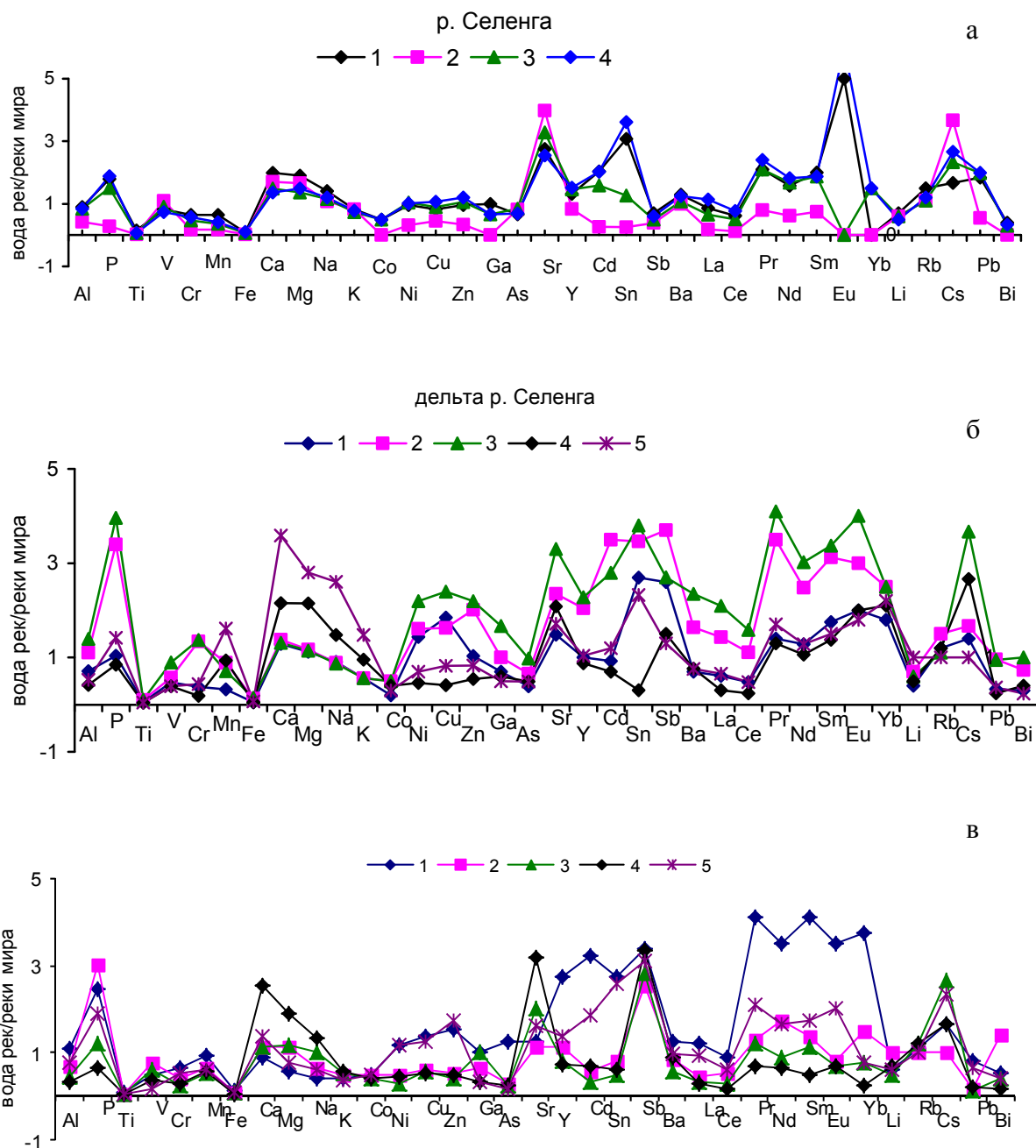


Рис. 1. Усредненные содержания элементов в воде рек бассейна Селенги нормированные к содержанию рек мира [Шварцев, 1998]: а – р. Селенга: 1 – пос. Наушки, 2 – с. Новоселенгинск, 3 – разъезд Мостовой, 4 – пос. Кабанск; б – дельта р. Селенга: 1 – Мурзино, 2 – протока Харауз, 3 – протока Лобановская, 4 – протока Средняя, 5 – протока Колпинная; в – притоки р. Селенга: 1 – р. Чикой, 2 – р. Хилок, 3 – р. Уда, 4 – р. Джида, 5 – р. Темник.

Характер сезонной изменчивости растворенных форм различных металлов в реках разнообразен, что свидетельствует о сложной комбинации контролирующих факторов. Влияние гидрологического цикла на сезонное изменение содержания микроэлементов в реке зависит от соотношения их концентрации в атмосферных и грунтовых водах.

Данные по изменению концентрации растворенных металлов в ходе весеннего половодья свидетельствуют о максимальной концентрации практически всех металлов и о дальнейшем их снижении в течение 3-5 недель (рис.2). Снижение концентрации обусловлено истощением запасов способных к выносу форм нахождения и высоким расходом воды.

Аналогичное разбавляющее влияние оказывают дождевые паводки при поступлении металлов в реку с антропогенными стоками. Так, в среднем течении Селенги, находящейся под прямым влиянием сточных вод г. Улан-Удэ, летние дождевые паводки приводят к снижению контрастности антропогенных потоков рассеяния растворенных Zn и Mn. Для растворенных Cu, Cd и Pb подобная связь отсутствует, что указывает на незначительное поступление растворенных форм этих металлов со стоками г. Улан-Удэ.

Тренд сезонного изменения концентрации растворенного Fe в р. Селенга выражается в увеличении от зимы к весне и в уменьшении от весны-лето к осени. Дробное опробование подтверждает наличие значительного максимума в начале половодья с последующим снижением в 2-3 раза (рис.2) и объясняется усиленной мобилизацией Fe в раствор весной и последующим удалением из раствора, связанным в том числе с сезонным повышением pH в воде. Изменение ландшафтной структуры водосбора в нижнем течении и дельте реки, а именно – увеличении роли отчасти заболоченных ландшафтов, является причиной несколько иной сезонной изменчивости растворенных форм Fe в реке. Восстановительные процессы на водосборе усиливаются к концу лета и осени и определяют тенденцию увеличения растворенных форм Fe в это время. Аналогичное поведение характерно для сезонных изменений концентраций растворенного Zn, отличаясь только в масштабах роста концентрации.

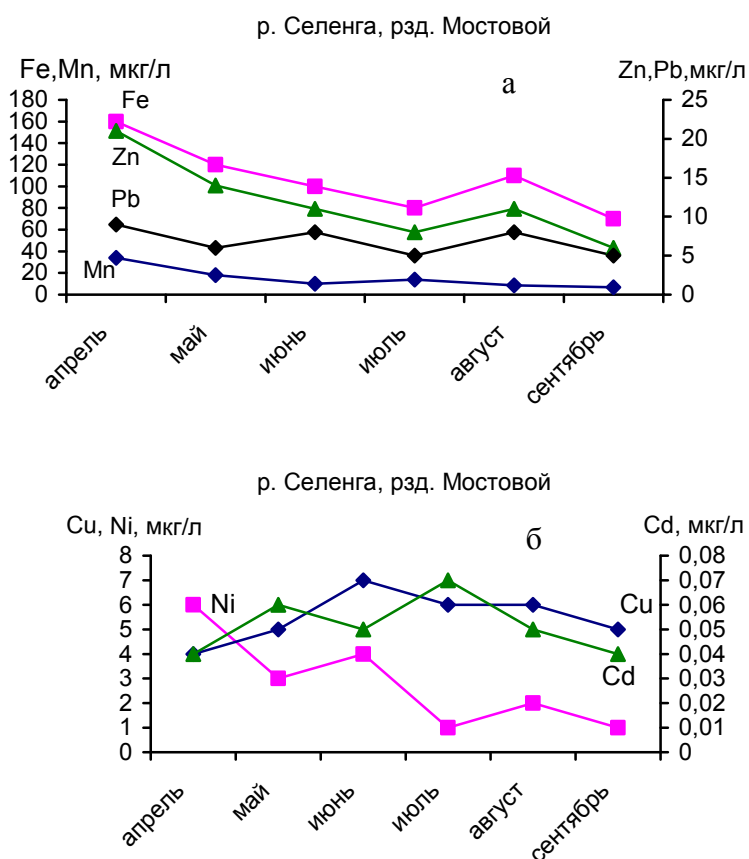


Рис. 2. Сезонное изменение растворенных форм металлов Fe, Mn, Zn, Pb (а) и Cu, Ni, Cd (б) в среднем течении р. Селенга с апреля по октябрь 2006 г.

Для Mn более четко выражена динамика увеличения концентрации растворенных форм к осени. Вероятно, это связано с тем, что Mn весьма подвижен в восстановительных глеевых условиях, активно идущих в пойменных заболоченных ландшафтах. Кроме того, восстановительные условия – типичное явление в водотоках, загрязненных органическими стоками, например, в Селенге ниже г. Улан-Удэ, и, соответственно, на этом участке реки антропогенная нагрузка сопровождается увеличением концентрации Mn в растворе.

Отсутствие выраженного сезонного увеличения концентрации Mn в притоках (рр. Темник, Джида, Чикой) указывает на то, что окислительно-восстановительные процессы в пойменных ландшафтах служат основной причиной сезонной изменчивости концентрации растворенного Mn в 2-4 раза в рр. Селенга (ниже г. Улан-Удэ, в нижнем течении и дельте), Уда, Хилок. В то же время наблюдается явная тенденция увеличения масштаба роста концентрации Mn от среднего к нижнему течению и наибольшие содержания в воде протоков дельты Селенги.

Характер сезонного распределения растворенных форм Pb в р. Селенга аналогичен таковым Fe и Zn с максимальными концентрациями (увеличение в 1.2-2.6 раза) во время высокой воды в апреле–мае и снижается в межень, что обусловлено, вероятно, преобладанием рассеянного загрязнения. В притоках же концентрация растворенного Pb, наоборот, минимальна в весеннее половодье и возрастает в межень (в 1.1-1.6 раза) (рис.2).

Сезонное увеличение растворенных Cu и Cd во время половодья менее контрастно, характерно плавное повышение в 1.1-1.7 раза в период открытой воды, что обусловлено увеличением концентрации растворенных органических веществ.

Следующим фактором, способным влиять на сезонную изменчивость концентрации металлов в растворе речных вод, является содержание взвеси. Среднегодовое содержание взвеси изменяется в пределах 32-62 мг/л, а в межень 5.4-25.8 мг/л. При этом в период весеннего половодья и летних паводков мутность воды р. Селенга может кратковременно повышаться до 235-496 мг/л. При этом особенностью миграции металлов является большая роль взвешенных форм, значительная часть металлов мигрирует именно в составе взвеси, а не в растворе.

Несмотря на высокую изменчивость содержания взвешенных форм металлов, для большинства металлов характерно преобладание взвешенных форм в общем потоке металлов, переносимых реками. В горных реках (р. Темник) наблюдается преобладание растворенных форм для Cu и Cd, равная доля растворенных и взвешенных форм для Mn и Zn и доминирование взвешенных форм Pb и Fe. Для равнинных рек (Селенга, Хилок, Уда) во время летних паводков преобладание взвешенных форм становится доминирующим. Практически во всех реках металлы образуют ряд по увеличению роли взвешенных форм миграции: Fe > Pb > Zn > Mn > Cu > Cd, независимо от количества взвеси.

Главным природным фактором, влияющим на концентрацию металлов во взвеси, является ее гранулометрический состав – при паводках преобладает песчано-алевритовая, в межень – алевритопелитовая фракция частиц.

В отсутствии сильного антропогенного влияния концентрации металлов во взвеси в межень в среднем выше, при паводках – ниже. В среднем концентрация металлов во взвеси при переходе от песчано-алевритовой к алеврито-пелитовой увеличивается для Fe на 18-20%, Mn – на 9-11%, Zn – на 22-24%, Cu – на 25-27%, Pb, Cd – на 38-40%.

Литература

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. Изд. 2-е испр. и доп. – М.: Недра, 1998. – 367 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЛЕСНОГО ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА ПОСЛЕ ПОЖАРА

Щербов Б.Л., Лазарева Е.В., Ищук Н.В., Мягкая И.Н.
Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: boris@igm.nsc.ru

Лесной пожар обычно сопровождается изменением многих внешних и внутренних показателей почвенно-растительного покрова. К видимым относится уничтожение растительности и, очень часто, обнажением почвообразующего субстрата, что ведет к опустыниванию ландшафта. К показателям внутреннего характера следует отнести перестройку геохимических показателей горелой площади. Наши измерения на объектах ленточных боров в Алтайском крае и Новосибирской области показали следующие усредненные значения:

<i>Площадь</i>	<i>свежая</i>	<i>горелая</i>
<i>Объемный Вес (г/см³)</i>	0.58	0.97
<i>Зольность (%)</i>	66.65	88.64
<i>pH</i>	5.66	6.65

Результаты обследования 26 объектов из различных регионов Сибири показывают, что по характеру поведения при лесных пожарах все элементы делятся на две группы – мигрантов и инертных. В первую группу входят Hg, Cd, As, Sb, Se, Mn, Zn, Pb, U, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu. Элементы Li, Be, Cu, Cr, Ni, Co, Mg, Al, Fe, Ca, K и Са, как правило, накапливаются в выгоревшей площади. Для некоторых элементов первой группы воздушная эмиссия может достигать 50 и более % от исходного их содержания в наземных лесных горючих материалах [Schcerbov, Lazareva, 2010]. На изменение геохимического фона постпирогенных площадей чутко реагируют различные растения, что выражается в уменьшении содержания в них содержания одних элементов (мигрантов) и увеличения – других (инертных) [Щербов, 2011].

Интенсивное вмешательство человека в окружающую среду послужило причиной возникновения в ней новых химических элементов или соединений, ранее неизвестных Природе. Поэтому представляется, что на современном этапе экогеохимических исследований правило Парацельса «все есть пища и все есть яд, но только доза определяет» должно быть дополнено вниманием к изменению форм нахождения химических элементов в различных трофических цепях.

Нами проведен простой эксперимент по сжиганию лесной подстилки под металлическим конусом и улавливанию выносимого материала на эмалированный экран. Температура у экрана составила 350-450 °С, что соответствует условиям низового пожара. Оптическое изучение материала от горения показало, что он представляет собой золу и смолисто-сажистую смесь. Анализ подстилок, золы и смеси дал следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1.

Результаты анализа (мг/кг) подстилки и материала ее сжигания

Материал	Hg	Cd	As	Pb	Zn	Cu	Co	Ni	Sb
Подстилка	0,27	0,53	2,5	29	83	14	4,4	6,8	0,51
Зола	0,03	1,3	5,7	58	165	33	31	12,8	0,77
Смола+сажа	0,35	18	27	36	129	14	2,1	3,9	0,96

Данные табл. 1 свидетельствуют об активном испарении ртути и накоплении остальных элементов в золе. Повышенная концентрация Cd, As, Pb, Zn и Mn, оставшихся на экране, говорят об их выносе в составе смолисто-сажистой смеси. Рудные элементы Cu, Co и Ni

накапливаются преимущественно в золе, хотя незначительная их часть увлекается и смолисто-сажистым веществом.

В аналогичном эксперименте с кустистыми лишайниками и зелеными мхами для определения форм нахождения элементов применялась методика последовательного экстрагирования, включающая извлечение следующих фракций: 1) водорастворимую, 2) ионообменную, 3) кислоторастворимую, связанную с карбонатами, 4) связанную с органическим веществом, 5) связанную с оксидами и гидроксидами Fe и 6) остаточную, связанную преимущественно с алюмосиликатами. Как показали данные эксперимента, элементы самым различным образом связаны с лишайником и мхом, и при сжигании между конечными продуктами происходит значительное перераспределение элементов и их форм, помимо того, что значительное их количество выносится.

По поведению при сжигании и перераспределению по фракциям элементы можно разделить на группы. Схожим образом себя ведут: 1) Na, Al; 2) Ca, Mg, Sr; 3) K, Mn; 4) Fe, Pb, Ni, Zn, Cu, Co; 5) Cd, As.

Ограниченность объема тезисов обуславливает приведение только примера некоторых элементов – мышьяка и кадмия. Наиболее резкое перераспределение установлено для мышьяка. В лишайнике содержится 0.5-0.8 г/т мышьяка, во мхе всего 1г/т (рис. 1). Основное количество элемента (80%) находится в связи с алюмо-силикатным минеральным веществом. В золе мышьяка содержится немногим более от 2 до 3 г/т, но здесь с минеральной частью связано не более 35%, остальное равномерно распределяется между ионообменной, кислоторастворимой, органической и гидроксидной фракцией. Резко обогащён мышьяком смолисто-сажистый материал, где его содержание составило 160 и 300 г/т. Почти весь элемент связан с органикой. В отличие от мышьяка, в смолисто-сажистом материале обоих растений у кадмия большая роль принадлежит водорастворимой форме, при этом у мха ионообменная и водорастворимая составляющие несколько больше, чем у лишайника, но у кадмия выше содержание гидроксидной формы (рис. 1).

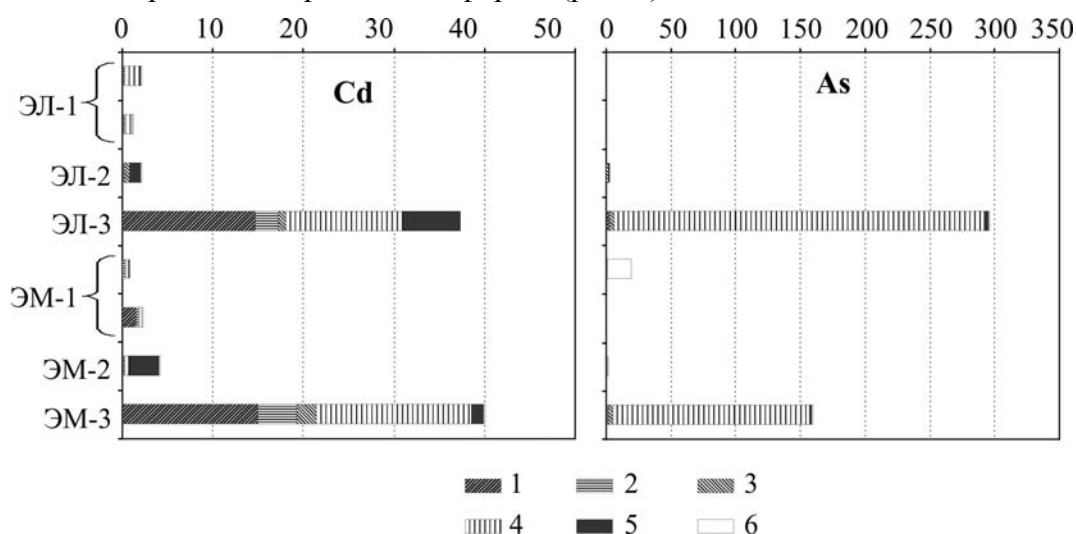


Рис. 1. Формы нахождения Cd и As в лишайнике (ЭЛ-1) и мхе (ЭМ-1) и продуктах их сгорания. ЭЛ-2 и ЭМ-2 – зола, ЭЛ-3 и ЭМ-3 смолисто-сажистый материал.

Формы нахождения: 1 – водорастворимая, 2 – ионообменная, 3 – кислоторастворимая, 4 – органическая, 5 – гидроксидная, 6 – остаточная.

К сожалению, данная методика не подходит для определения форм ртути, поскольку выделение некоторых фракций идет при нагревании, что сопровождается потерей части элемента в результате испарения.

Литература

Schcerbov B.L., Lazareva E.V. Migration Factors of Radionuclides and Heavy Metals during Forest Fires in Siberia // Advances in Environmental Research. NY, 2010. V. 4. P. 99-120.

ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ СНЕГОВОГО ПОКРОВА Г. БЛАГОВЕЩЕНСКА

**Юсупов¹ Д.В., Степанов² В.А., Радомская³ В.И., Рогулина³ Л.И., Трутнева⁴ Н.В.,
Куимова⁵ Н.Г., Павлова³ Л.М., Кезина¹ Т.В.**

¹Амурский государственный университет, г. Благовещенск, e-mail: yusupovd@mail.ru;

²Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, e-mail: vitstepanov@yandex.ru;

³Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, e-mail: radomskaya@ascnet.ru;

⁴Амурское отделение филиала «Дальневосточный региональный центр государственного мониторинга недр» ФГУ ГП «Гидроспецгеология», г. Благовещенск, e-mail: trutnevanv@mail.ru;

⁵Амурский филиал БСИ ДВО РАН, г. Благовещенск, e-mail: ngkuimova@mail.ru

Состав снегового покрова отражает загрязнение воздушной среды ввиду высокой сорбционной способности снега. Изучение состава снега актуально для Благовещенска в связи с тем, что в 2010 г. город отнесён к городам Российской Федерации с наибольшим уровнем загрязнения воздуха [Государственный доклад..., 2011]. Благовещенск является административным центром Амурской области, расположен на слиянии двух крупных рек – Амур и Зея. Площадь городской агломерации занимает порядка 40 кв. км. с численностью населения 220 тыс. чел. Снег, кристаллизационная фаза воды, при выпадении аккумулирует пылеаэрозольные частицы техногенного и природного происхождения. Изучение его состава с использованием минералого-геохимических методов позволяет получить данные о загрязнении воздуха в зимний период.

В марте 2012 г. были отобраны 34 пробы снега (рис. 1). Из них 32 пробы отобраны в черте города (одна проба представлена свежевыпавшим снегом) и 2 – взяты за пределами города (35 км севернее). Пробы весом от 6 до 12 кг отбирались на всю мощность снегового покрова, исключая 2 см приземного слоя. Затем снег оттаивали в полиэтиленовых ёмкостях и фильтровали.

Отфильтрованный осадок представляет собой мелкозернистое (менее 0.1 мм) вещество преимущественно чёрного, реже тёмно-серого цвета. Минеральный состав осадка определён для проб чёрного (Ам-1, Ам-28) и тёмно-серого (Ам-11, Ам-16) цвета (табл. 1).

Таблица 1.

Минеральный состав твёрдого осадка снегового покрова г. Благовещенска

Наименование материала	Номера проб, содержание в %			
	Ам-28	Ам-1	Ам-11	Ам-16
Уголь	75	62	12	5
Кварц	13	9	42	94
Полевой шпат каолинизированный	11	24	37	1
Слюды светлые	-	ед. зн.	6	-
Гидрогётит	ед. зн.	4	-	ед. зн.
Кальцит (?) «обожжённая известь»	-	ед. зн.	1	-
Амфибол	-	ед. зн.	-	-
Пироксен	-	ед. зн.	-	-
Магнитные сферулы	1	1	2	ед. зн.
Силикатные сферулы	-	-	ед. зн.	ед. зн.
Сумма	100	100	100	100

Примечание: «-» – не обнаружено; ед. зн. – единичные знаки.

Кислотно-щелочные свойства талой воды определялись непосредственно после фильтрования. Элементный анализ проб определён в Аналитическом сертифицированном

испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (г. Черноголовка) атомно-эмиссионным (ИСП-АЭС) и масс-спектральным (ИСП-МС) методами.

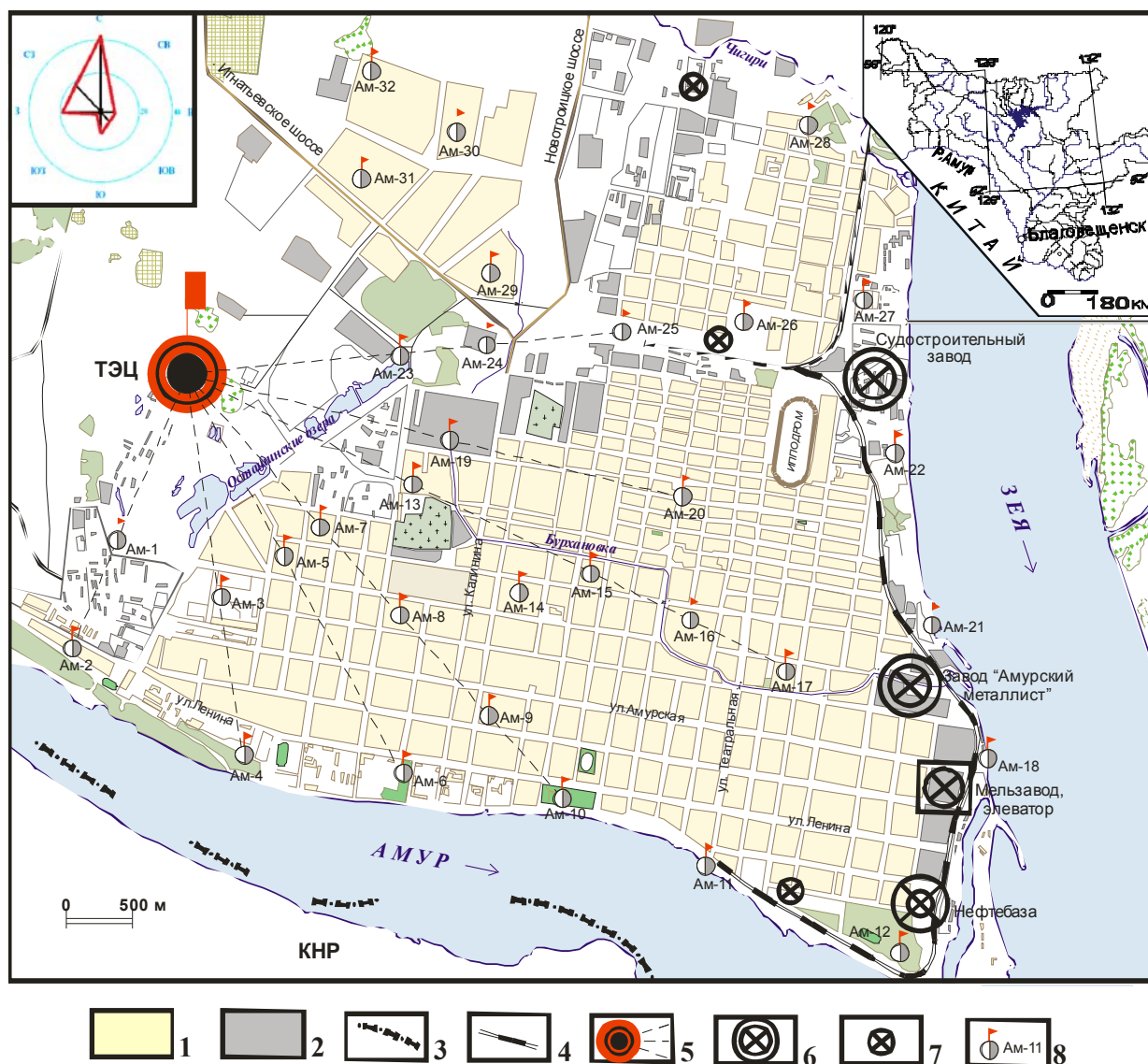


Рис. 1. Схема проведения исследований на территории г. Благовещенска.
 1 – городская территория (жилая застройка), 2 – территория промышленных предприятий, 3 – Государственная граница России, 4 – железная дорога, 5 – ТЭЦ и подфакельные направления выбросов, 6 – заводы, 7 – отопительные котельные, 8 – пункты отбора снеговых проб.

Основную часть твёрдого осадка снега составляют частицы угля, кристаллы кварца и полевого шпата. В некоторых пробах присутствуют значимые количества светлой слюды, гидрокёггита, магнитных сферул, реже кальцита (?). В знаковых количествах отмечаются амфиболы и пироксены, а также силикатные сферулы, семена и сухая биомасса растений, техногенное стекло и металлическая стружка.

Осадок чёрного цвета на 62-75% состоит из тонких обломков угля. Проба снега отобрана вблизи (несколько сотен метров) ТЭЦ и одной из котельных города. В тёмно-сером осадке из пробы, отобранной на значительном (2-3 км) расстоянии от ТЭЦ и котельных, преобладают кварц и полевой шпат, а количество частиц угля снижается до 5-12%.

Обломки угля в пробах двух разновидностей: блестящий – слоистой структуры и матовый – микрзернистый, который при лёгком надавливании рассыпается в пыль. При обработке проб частицы угля уходят в электромагнитную, а частично и в магнитную

фракции, что нетипично для угля. Гидрогётит проявляет магнитные и электромагнитные свойства. Он имеет ксеноморфную, пластинчатую и призматическую формы, вероятно, образован по тёмноцветным минералам. Полевые шпаты интенсивно каолинизированы, но некоторые зёрна сохранили отчётливые полисинтетические двойники. Кальцит встречается в виде белых непрозрачных зёрен.

Сравнительный анализ содержания породообразующих оксидов и рудных элементов в твёрдом осадке с разным содержанием частиц угля показал следующее. С увеличением в пробах количества угольных частиц происходит отчётливое возрастание содержания породообразующих оксидов (вес. %): CaO (от 2.1 до 6.0) и Fe₂O₃ (от 2.4 до 6.2), MgO (от 0.5 до 1.1), TiO₂ (от 0.28 до 0.42), MnO (от 0.07 до 0.24), а также серы (от 0.05 до 0.24) (табл. 2.).

Таблица 2.

Состав породообразующих оксидов в твёрдом осадке снега г. Благовещенска

№№ проб	Кол-во частиц угля, %	Содержание, вес. %									
		Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	S _{общ.}
Ам-28	75	13.0	6.0	1.1	6.2	0.42	1.2	0.65	0.24	0.11	0.24
Ам-1	62	14.1	6.0	1.1	6.2	0.48	1.5	0.94	0.26	0.10	0.22
Ам-11	12	13.3	2.4	0.75	3.7	0.40	2.8	2.1	0.10	0.14	0.05
Ам-16	5	9.8	2.1	0.5	2.4	0.28	2.7	1.9	0.07	0.13	0.05

Одновременно в пробах перманентно уменьшается содержание (вес. %) – K₂O (с 2.7 до 1.2), Na₂O (1.9 до 0.65) и P₂O₅ (с 0.13 до 0.11). Повышенное содержание оксидов железа в пробах с высоким содержанием угольных частиц коррелирует с установленной магнитностью последних.

Концентрация рудных элементов-примесей также возрастает в твёрдом осадке, обогащённом углём (в г/т): никеля (от 20 до 93), цинка (от 209 до 395), свинца (от 57.3 до 71.3), серебра (от 0.08 до 0.24), мышьяка (от 5.7 до 14.1), урана (от 1.8 до 4.6), вольфрама (от 2.2 до 6.1). Содержания ртути, сурьмы и олова существенно не меняются (табл. 3).

Таблица 3.

Содержание рудных элементов-примесей в осадке снега г. Благовещенска

№№ проб	Кол-во угля, %	Содержание, г/т										
		Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	W	Ag	As	Sb	Hg	U
Ам-28	75	93.0	54.4	394	71.3	3.4	6.1	0.24	14.1	3.7	0.068	4.6
Ам-1	62	80.4	48.2	413	61.3	3.2	3.3	0.12	10.1	2.9	0.075	4.2
Ам-11	12	36.0	46.8	203	40.2	1.9	3.5	0.11	11.0	2.5	0.12	2.7
Ам-16	5	20.0	64.1	209	57.3	3.1	2.2	0.08	5.7	3.3	0.06	1.8
кларк*		9.0	15.0	18.0	6.8	0.79	1.3	0.09	7.6	0.84	0.10	2.9

*- кларк элементов для бурых углей по [Юдович, Кетрис, 2006].

По отношению к кларковым содержаниям этих элементов в бурых углях, наблюдается существенное увеличение в пробах, обогащенных угольной пылью содержаниями никеля, меди, цинка, свинца, олова, вольфрама, серебра, мышьяка, сурьмы и урана. Ртуть содержится в концентрациях близких к кларку.

Золото обнаружено в одной из 34 проб в количестве 0.041 г/т. В остальных 33 пробах содержание его ниже чувствительности анализа (0.03 г/т), что свидетельствует о низком (околокларковом) содержании золота в бурых углях месторождений Амурской области и Красноярского края, сжигаемых на ТЭЦ и в котельных г. Благовещенска [Степанов, 2010].

Проведённые минералого-геохимические исследования твёрдого осадка снегового покрова г. Благовещенска показали, что урбанизированная территория города в зимний

отопительный период испытывает на себе существенную техногенную нагрузку в виде твёрдофазных выпадений органического и минерального вещества. По составу выделяются две основных разновидности выпадений: 1) преимущественно органическая с преобладанием частиц угля и 2) минеральная с преобладанием кварца и полевого шпата. Частицы угля в твёрдом осадке снега являются основными концентраторами токсичных элементов.

Исследования проведены в рамках государственного задания Амурскому государственному университету на 2012 год в части проведения НИОКР № 01201262055 по теме: «Зонирование урбанизированных территорий по данным литогеохимической и снеговой съёмки (на примере г. Благовещенска Амурской области)».

Литература

Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 году». – М.: Министерство природных ресурсов и экологии РФ, 2011. С.5.

Степанов В.А. Существуют ли ураганные концентрации золота в угольных месторождениях Верхнего Приамурья и Сибири? // Руды и металлы. 2010. № 2. С. 66-68.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: УРО РАН, 2006. – 538с.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в ТКАНЯХ РЫБ. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ.

Гуничева Т.Н., Пастухов М.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: tng@igc.irk.ru

Изучение фундаментальных связей между природными объектами водных экосистем, а также многопрофильные экологические исследования, направленные на оценку состояния окружающей среды и её защиту от антропогенного воздействия, требуют целенаправленного развития аналитических методов. При изучении гидроекосистем наибольшее внимание было привлечено к изучению поведения ртути в разных экологических обстановках, меньшее – кадмия и свинца [Немова, 2005]. Перечень других элементов был весьма ограничен [Моисеенко, 2009], так как многоэлементные аналитические методы стали доступными преимущественно в конце прошлого столетия [Ветров, Кузнецова, 1997]. Однако, на настоящий момент арсенал используемых при изучении живого вещества водных экосистем инструментальных методов (ААА, РФА, АЭС, НАА, АЭС ИСП, МАС ИСП) безусловно достаточный [Моисеенко, 2009; Телдеши, Клер, 1991].

Биоорганическое разнообразие представителей водных экосистем является основным источником погрешностей, вносимых на этапе подготовки пробы к анализу [Бок, 1984.]. Возможность анализировать материал пробы без разрушения и сохранять его после анализа остается уникальным преимуществом РФА, особенно при мониторинге окружающей среды. Это преимущество реализуется после адаптации программного обеспечения рентгеноспектрального прибора под чётко сформулированную экогеохимическую задачу.

В данном сообщении представлены результаты метрологического исследования методики неструктивного РФА элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в излучателях из порошков проб тканей рыб. Они доказывают перспективность использования данных этого метода в качестве чувствительного индикатора изменений

элементных составляющих гидрогеохимического фона. Для решения подобных задач РФА до сих пор не применялся.

Излучатели из порошков мышечной ткани рыб массой $M=4.0$ г прессовали под давлением 4 тонны в пресс-форме, нагретой до температуры 120°C . Излучающий слой для аналитических линий элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu и Zn – насыщенный, для линий элементов Rb, Sr, Zr и Rh – промежуточный. Неопределенность толщины излучающего слоя контролировалась взвешиванием навески 4 г на весах ВР 61S Sartorius, Max 61, $d=0.1$ мг. Использовали материал СО БОк-2 и порошки тематических проб мышечной ткани омуля, окуня и плотвы, выловленных в августе и сентябре 2009 г.: окунь и плотва – в Братском водохранилище (22) и разных частях озера Байкал (25), омуль – в Чивыркуйском заливе оз. Байкал. В экспедиционных условиях от исследуемых рыб отделялось необходимое количество мышечной ткани преимущественно с дорсального (спинного) участка. Пробы в двойных пластиковых пакетах с ZIP-замком помещались в морозильную камеру и замораживались при температуре -18°C . В таком виде их доставляли в лабораторию и взвешивали на электронных аналитических весах (с точностью до $0.000n$ г). Часть пробы замороженной мышечной ткани дополнительно охлаждали при температуре -40°C в охладителе «Иней 4-3» и затем в лиофильной сушилке «Иней 3-2», где происходила сублимация образцов при -55°C (оборудование изготовлено в Институте приборостроения РАН, Россия). Продолжительность сушки каждой пробы 48 часов. Остатки пробы сушились в потоке сухого воздуха. После сушки пробы повторно взвешивались. Содержание влаги в среднем составило 78.3-78.8 % от влажного веса образцов. Пробы к РФА измельчали до порошка нужной крупности в яшмовой ступке, выделенной для работы только с тканями мышц.

Интенсивности излучения аналитических линий элементов и фона измеряли в вакуумном режиме на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), во внутреннем объеме которого поддерживается температура 38°C .

В выборку градуировочных образцов были включены 16 излучателей из сертифицированных стандартных образцов биологических материалов, сертифицированных молочных смесей и нейтральных материалов. Градуировочные функции были выбраны среди калибровок, реализуемых программным обеспечением S4 Pioneer. Содержания элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K и Ca определяли способом α - коррекции, содержания Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr – способом стандарта фона [«SPECTRAPLUS», 2002].

Влияние неадекватности составов органической/биоорганической матриц СО и мускульной ткани рыб на результаты РФА тканей рыб пока не изучено. Допуская грубое подобие биоорганического состава сухого остатка коровьего молока и мускульных тканей рыб, можно ожидать, что систематическая погрешность, обусловленная этим эффектом, не будет превышать 8 % [Gunicheva, 2010].

Табл. 1, в которой РФА результаты мышц окуня, выловленного в контрастных по техногенной нагрузке местах отбора, сравниваются с литературными данными, даёт представление об информативности и качестве обсуждаемых данных. Табл. 2, где приводятся содержания элементов в мышцах различных рыб, выловленных в одном месте отбора, иллюстрирует возможности РФА для видового различия водных обитателей. Приведённые в табл. 3 РФА результаты содержаний элементов и в табл.4 значения коэффициентов парных корреляций для планктона не имеют аналогов и демонстрируют возможности РФА в расширении объектов исследования. В совокупности таблицы иллюстрируют многоплановость исследований по мониторингу водных экосистем с помощью рентгенофлуоресцентных данных.

Табл. 1. Содержание элементов в мышцах окуня, мг/кг сухого веса (пробы переведены в порошок: * - в потоке сухого воздуха; + - лиофилизацией)

Элемент	СО БОк-2	Братское водохранилище		Южный и Средний Байкал					
		РФА*	[Леонова, 2004]	РФА*	РФА+	[Мур, 1987]	[Ветров, 1997]	[Руднева, 2001]	[Grosheva, 2000]
Al	28*	10.3±2.6 *		8.6±1.6 *	31±3		17± 8	3.8±0.9	
Fe	53±11	25.9±7.2	10.0	10.97±3.83	33.4±2.4	61.87 ± 7.17	41±21	57.2±3.9	672
K	15900±700	14002±589		15476±307	15653±88				
Mn	1.66±0.24	0.60±0.35	10.0	1.11±0.35	1.09±0.18	2.24 ± 0.22	0.64±0.06	3.2±0.6	
Ni	0.42±0.27 *	1.09±0.05 *	0.2	1.07±0.06 *	0.54±0.16		0.26±0.13	2.24±0.18	
Rb	21.9±4.3	19.3±2.4		33.9±1.2	21.9±0.4				2.0
S	11000 ± 2000	9304 ± 259		8723 ± 226	10412±54				
Sr	2.8 ± 0.3	3.5 ± 0.8		2.4 ± 0.3	2.7 ± 0.3			194±31.1	
Zn	23.0±1.2	32.4±2.6	18.2±37.2	27.3±1.4	27.5±4.7	9.29 ± 1.25	24±6	113.4±17.1	80
Ca	1720±250	1125±174		859±114	1452±34			4911±119	
Mg	1040±110	1066±66		1325±54	1261±29			1484±103	
Na	2770±90	4836±648		3438±258	2778±42			5444±495	
P	9500±500	7946±293		9329±211	9289±63			9977±12.37	
Cl	2800 ± 200	2499 ± 404		2074 ± 157	2494± 24				
Si		356.9 ± 6.7		33.7 ± 15.3	106±8			6.3±0.1	
Br	49 ± 5	23.3 ± 5.7		99±6	55±0.2				

Табл. 2. Содержание элементов в мышцах различных рыб, мг/кг сухого веса. Место отбора – Чивыркуйский залив.

Элемент	гольян*		омуль*		окунь*		плотва	
	РФА	[Леонова, 2004]	РФА	[Леонова, 2004]	РФА	[Леонова, 2004]	РФА	[Леонова, 2004]
Na	6184±182		4840±118	3166±171	4229±163	2600±204	3000±500	5750±531
Mg	820±21	32.70±	1108±23	2700±307	1454±50	1933±1160	1250±80	2750
Al	43±3	2.43±	41±3	105±51	26±4	0.9±0.3	11±4	46
Si	145±4		159±4	968±354	82±10	7.5±1.8	33±9	550±437
P	11328±317		8732±168	6333±341	8618±278	3500±341	8710±390	2500±625
S	6762±110		6182±73		9176±270		8310±340	
Cl	3032±94		3492±125		2289±96		1660±370	
K	8730±150		14052±210		13620±336		14800±400	
Ca	13100±210		740±10	6333±341	1268±30	1000±546	830±80	2500
Mn	3.65±0.67	0.22	1.34±0.42	3.3±1.8	0.66±0.22	2.4±1.0	1.03±0.08	
Fe	68±1	3.14	35±8	146±20.5	62±1	55.0±13.6	26±6	345
Ni	0.80±0.02		1.05±0.07	0.39±0.08	0.92±0.04	0.3±0.1	1.08±0.11	1.7
Zn	22.30±0.71	0.72	24.4±0.8	12.6±0.7	13.16±0.05	27.3±9.5	39.7±6.6	475
Rb	1.6±0.1		26.1±1.4		2.4±0.2		9.1±1.1	
Sr	11.7±0.1		3.2±0.2	52±2.7	0.5±0.1		3.1±1.1	

Таблица 3

Содержания элементов в планктоне, мг/кг сухого веса

Элемент	Байкал	Братское водохранилище	Элемент	Байкал	Братское водохранилище
Na (%)	0.296	0.337	Mn млн ⁻¹	34.4	79.1
Mg	0.184	0.141	Fe	472.9	965.1
Al млн ⁻¹	369	973	Ni	1.4	2.8
Si	3934	90530	Cu	1.3	4.4
P (%)	0.957	0.370	Zn	30.8	34.2
S	0.491	0.206	Rb	8.4	5.6
Cl	0.165	0.131	Sr	7.5	61.4
K	0.526	0.262	Br	123.9	33.8
Ca	0.567	1.130			

Таблица 4

Коэффициенты парных корреляций для планктона

Пары элементов	Байкал	Братское водохранилище	Пары аналитов	Байкал	Братское водохранилище
Mn-Br	0.58	0.63	S - P	0.92	-0.95
Fe-Br	0.94	0.75	S - Cl	0.87	-1.00
Zn-Br	0.88	0.67	P - Cl	0.99	0.96
Rb-Br	0.84	0.09	Ca - P	1.00	0.99
Sr-Br	0.25	0.68	Al - Ca	0.97	0.99
Zn - Rb	0.84	0.19	Al - Na	0.93	0.99
Zn - Sr	0.20	0.52	Al - Si	0.97	0.98
Rb - Sr	0.26	0.57	Al - Sr	0.29	0.94
Fe - Zn	0.85	0.58	Ca - Na	0.96	0.97
Zn - Al	0.78	0.52	Ca - Si	1.00	1.00
Mn - Fe	0.68	0.90	Ca - Sr	0.25	0.94
Fe - Ni	0.20	0.14	Fe - K	0.99	0.99
Na - Cl	0.96	0.98	Fe - Mg	0.99	0.98
Na - K	0.96	0.98	Fe - P	0.99	0.97
Mg - Ca	1.00	0.99			

Литература

Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.

Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. – Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1997. – 234 с.

Леонова Г.А. Биогеохимическая индикация загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 2. С.215-222.2

Моисеенко Т.И. Водная токсикология: Теоретические и прикладные аспекты. – М.: Наука, 2009. – 400 с.

Мур Д.С., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. – М.: Мир, 1987. – 285 с.

Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыбы. – М.: Наука, 2005. – 164 с.

Руднева Н.А. Тяжелые металлы и микроэлементы в гидробионтах Байкальского региона. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН 2001. – 134 с.

Сборник инструкций «SPECTRAPLUS» для пользователей спектрометра S4 EXPLORER. Karlsruhe: Bruker AXS Center. 2002.

Телдешу Ю., Клер Э. Ядерные методы химического анализа окружающей среды. – М.: Химия, 1991. – 192 с.

Grosheva E.I., Voronskaya G.N., Pastukhov M.V. // Aquatic Ecosystem. Health and Management Society. 2000. V. 2. № 2. P. 229-234.

Gunicheva T.N. Advisability of X-ray fluorescence analysis of dry residue of cow milk applied to monitor environment. //X-Ray Spectrom. 2010. № 1. P. 22-27.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗМЕНЕНИЙ В РАСТИТЕЛЬНОМ ПОКРОВЕ ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЯ

Матяшенко Г.В., Чупарина Е.В., Финкельштейн А.Л.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: mag@igc.irk.ru*

В качестве биоиндикаторов загрязнения наземных экосистем успешно используются мхи. Вследствие физиологических особенностей, они способны поглощать минеральные вещества как из воздушной среды, так и из гумусового слоя почвы. Поэтому мхи применяют для оценки атмосферного загрязнения, а также для тестирования состояния верхнего слоя почвенного покрова. В Прибайкалье широко распространены мхи *Pleurozium schreberi* и *Hylocomium splendens*, которые и послужили объектами исследования в данной работе. Нами определены содержания эссенциальных и потенциально токсичных элементов в упомянутых мхах, собранных в районе Южного Байкала, для оценки возможности их использования в качестве биомониторов.

Мхи отбирали на северо-западном макросклоне хребта Хамар-Дабан на заложенных ранее (1972 г.) постоянных пробных площадях 50×50 м, на разном удалении от Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). Сбор проведен в начале июля 2011 года. Мхи также были отобраны на острове Ольхон (озеро Байкал), относящемся к экологически чистой территории. В каждой точке (БЦБК, пос. Солзан, ключ Голанский, о. Ольхон) составлялись комбинированные образцы, взятые с 5-10 куртин. После высушивания при 40 °С до постоянного веса образцы очищались от мусора и мертвого материала, оставались только зеленые сегменты последних трех лет. Часть предварительно подготовленного материала поступала на анализ.

Определение элементного состава мхов выполняли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Образцы растений измельчали в электрической кофемолке. Доизмельчение проводили в ручной кофемолке. При этом достигался необходимый размер частиц (менее 100 мкм). Из навески 1 г измельченного материала прессовали излучатель на подложке из борной кислоты при усилии 16 тонн.

Интенсивности аналитических линий Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, Ba и Pb измеряли на волновом рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker, AXS). Стандартные отклонения, характеризующие внутрिलाбораторную прецизионность измерений, не превышали 5 %.

Правильность результатов оценивали сопоставлением результатов РФА с аттестованными значениями концентраций элементов в польском стандартном материале состава травосмеси INCT-MPH-2 и китайском СО (стандартном образце) состава листьев и веток кустарника (GBW 07602). Значения пределов обнаружения рассчитывали по 3 σ критерию, используя стандартные образцы с малым содержанием элемента. Величины пределов обнаружения составили, в мкг/г: Na (30); Mg (10); Al, Mn и Fe (5); Cl, Ti и Ba (4); Si, Zr и Pb (3); P, S, K и Sr (2); Cr (2,6); Ca, Ni, Cu, Zn, Br и Rb (1).

Содержание некоторых элементов во мхах, собранных на территориях с разной техногенной нагрузкой, приведены в таблице ниже. В таблице даны минимальные и максимальные содержания элементов во мхах. В последней колонке таблицы представлен диапазон содержания элементов, которые были установлены для мхов, собранных на европейских территориях с разной антропогенной нагрузкой. Как видно, диапазоны содержания большинства элементов, взятые из публикаций, шире, как со стороны минимальных, так и со стороны максимальных концентраций, по сравнению с данными наших исследований. Этот факт объясняется тем, что литературные данные по разным видам мхов с разных природных территорий отличаются степенью техногенного влияния. Сравнивая максимальные концентрации, мы можем предположить, что мхи Прибайкалья меньше подвержены антропогенному воздействию по сравнению с образцами европейских территорий.

Таблица
Содержания элементов во мхах

Элемент	Диапазон содержания	Литературные данные
P, %	0.079-0.195	0.070-0.283
S, %	0.062-0.125	0.061-0.202
Cl, %	0.0010-0.0345	0.0045-0.38
Fe, %	0.080-0.345	0.0068-2.073
Mn, мкг/г	170-420	22-2200
Ni, мкг/г	3-14	0.1-93.9
Cu, мкг/г	3-10.5	3-200
Zn, мкг/г	31-66	7.9-877
Sr, мкг/г	11-28.5	0.5-339
Ba, мкг/г	7-62	4-250
Pb, мкг/г	3-7	2.1-12.2

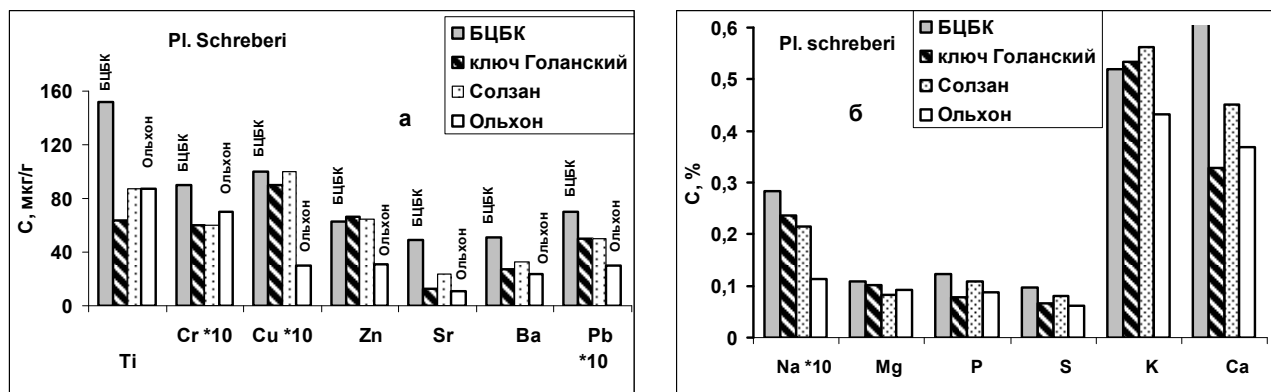


Рис. 1. Распределение токсичных (а) и эссенциальных (б) элементов в образце *Pleurozium schreberi* в зависимости от места отбора

На рис. 1а и 1б показаны распределения элементов во мхах в зависимости от места отбора. Для обоих видов мхов было выявлено, что концентрации элементов в образцах из фоновых территорий значительно ниже значений, полученных для мест отбора, подверженных антропогенному влиянию. Различие содержаний эссенциальных элементов в фоновых и загрязненных зонах значительно меньше, чем различие содержания микроэлементов. Поэтому использование микроэлементов во мхах предпочтительнее при оценке атмосферного загрязнения территорий.

Таким образом, рентгенофлуоресцентный метод анализа обеспечивает получение необходимых данных об элементном составе мхов. Анализ этих данных показал, что мхи являются информативными видами растений, свидетельствующими о состоянии окружающей среды.

ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА (НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ) СТОРОК ДИАТОМОВЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ МЕТОДОМ РСМА

Павлова Л.А., Ткаченко Л.Л., Кузьмин М.И.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: pavpla@igc.irk.ru

Прогнозировать состояние окружающей среды и климата Земли невозможно без получения и расшифровки подробных летописей климата, записанных в осадках морей, океанов, континентальных водоемов, также, как в наземных осадочных комплексах, лессовых образованиях и антарктических ледниках.

Для континентов интерес представляют непрерывные долговременные записи, хранящие индикаторы климатических изменений. В этом отношении Байкальская рифтовая зона с расположенными в ней озерами Байкал и Хубсугул богата осадочным материалом, в котором записана более, чем 30-миллионная история геологических и климатических изменений в Центральной Азии. В последнее время ведется интенсивное изучение осадков этих крупнейших озер [Кузьмин и др., 2001]. Для озера Байкал имеет важное значение новая концепция растворения биогенного кремнезема [Левина и др., 2001], основанная на расчетах его термодинамических свойств по химическому составу створок диатомовых водорослей, которая объясняет стабильность концентрации кремния в физико-химической модели озера.

Литологическое и первичное описание осадков озера Хубсугул выявило в них огромное количество диатомовых водорослей [Прокопенко и др., 2003]. Практически на всех глубинах встречаются створки диатомей вида *Cyclotella ocellata* [Кузьмин и др., 2001; Прокопенко и др., 2003], которые составляют более 600 млн. створок на грамм сухого остатка, на нижних горизонтах (38-39 см), другие виды встречаются гораздо реже. Элементный состав диатомей может дать уникальную информацию об изменении среды их обитания, а значит и об изменении климата и окружающей среды Евразийского континента.

Цель настоящей работы создать методику определения содержания неорганических элементов в створках диатомовых водорослей.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования являются створки диатомовых водорослей, извлеченные из донных отложений озер Байкал (Россия) и Хубсугул (Монголия)

Метод исследования выбран с учетом микронных размеров створок. Для любого вида анализа, чтобы определить химический состав створок, необходимо набрать достаточное количество материала, что составляет огромное число створок, тщательно очищенных от примесей. Метод РСМА позволяет проводить исследования объектов микронных размеров и определять химический состав из 10^{-13} г вещества, что дает возможность определять состав каждой отдельно взятой створки, причем не в одной, а в нескольких точках. Учитывая малые размеры створок диатомовых, этот метод является предпочтительным для их исследования.

На электронно-зондовых рентгеноспектральных микроанализаторах JCXA-733 и JXA8200 (JEOL Ltd., Япония) проводили измерения. Изучали створки диатомовых водорослей в режиме электронного микроскопа в обратно рассеянных и вторичных электронах, а также с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония) и волновых спектрометров (ВДС), используя программное обеспечение микроанализаторов JXA8200 и JCXA-733.

Пробоподготовка. Пробу из современных диатомовых Байкала фиксировали 70 % этиловым спиртом. После полного обесцвечивания водоросли отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой. Затем для избавления от органики их обрабатывали по стандартной методике [Mortlock, Froelich, 1989]. Каждую створку байкальских диатомовых (современных и из осадков) пропитывали каплей эпоксидной смолы, после застывания которой разрезали створку по нужному сечению и монтировали в таблетку [Левина и др., 2001] из эпоксидной смолы. Полученную таблетку полировали, напыляли в вакууме углеродом.

Створки диатомовых водорослей озера Хубсугул готовили двумя способами. В первом случае навеску раствора получали из образца в 5 мг, который сушили в термостате, добавляли в раствор пиррофосфата натрия и нагревали, промывали дистиллированной водой путем центрифугирования. Взвесь объемом 5 мкл наносили на латунную подложку, высушивали и

напыляли золотом. На рис.1 показаны высушенные капли. Во втором случае готовили полированную поверхность створки. Створки помещали в эпоксидную смолу и полировали на алмазных пастах [Paradina et al., 2003; Павлова и др., 2004].

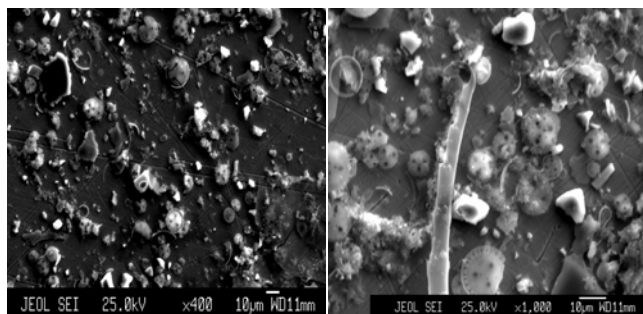


Рис. 1. Изображение высушенных капель раствора во вторичных электронах при увеличении в 400 (а) и 1000 (б) крат.

Выбор оптимальных условий измерения состава диатомовых. Биологические образцы при РСМА, как правило, неустойчивы под действием электронного пучка. Исключить или учесть искажение аналитического сигнала за время анализа можно, выбрав оптимальные условия возбуждения и регистрации излучения. Оказалось, что при плотности потока электронов не более 2.54 мкВт/мкм^2 диатомовые водоросли устойчивы под зондом в течение минуты (рис.2). Этого времени достаточно для проведения измерения, но повторить его в этом месте невозможно. Выбрав оптимальные условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала, получили метрологические характеристики методики определения состава створок (табл. 1).

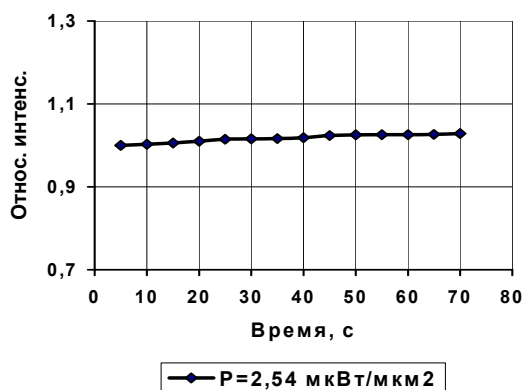


Рис. 2. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения кремния, как основного компонента створок диатомовых, от времени воздействия электронного пучка при плотности потока электронов 2.54 мкВт/мкм^2 .

Воспроизводимость оценивали по 10 измерениям. Полученные результаты соответствуют II категории анализа [Thompson, 1996, Остроумов, 1979]. При определении химического состава створок диатомовых водорослей типа *A. baicalensis* и *Stephanodisidus sp.* оказалось, что в створках диатомовых содержится не только кремний, но и другие элементы, в частности, алюминий. Содержание алюминия в створках возрастает с увеличением возраста осадка, из которого они извлечены. Полученные составы створок диатомовых использовали при определении изобарно-изотермического потенциала биогенного кварца [Левина и др., 2001].

Створки диатомовых типа *Cyclotella ocellata* из осадков озера Хубсугула значительно меньше по размеру, чем створки диатомовых водорослей из осадков Байкала. Поперечное сечение поверхности (пригодной для исследования) створок диатомовых типа *Cyclotella ocellata* не превышает 10-15 микрон и при токах зонда, необходимых для проведения РСМА с помощью волновых спектрометров, частицы «тонут» в эпоксидной смоле. Определение состава створок хубсугульских диатомей выполняли на микроанализаторе JXA8200, и в связи с вышесказанным для этого разработана специальная методика РСМА.

Использование энергодисперсионного спектрометра позволяет измерять интенсивности рентгеновского излучения при токах зонда на порядок ниже, чем при измерениях с помощью волновых спектрометров, и, кроме того, в этом случае возможно определение состава неполированных поверхностей. Приготовленные первым способом створки диатомовых были исследованы в режиме электронного микроскопа, получены фотографии отдельных створок водорослей во вторичных и обратно рассеянных электронах (рис. 3) и определен их состав с помощью ЭДС.

Таблица 1.

Метрологические характеристики методик РСМА створок диатомовых водорослей Байкала (JCHA-733) и Хубсугула (JXA8200)

Метрологические характеристики	JCHA-733	JXA8200
$\sigma_r = 100 * 0.02 * C^{0.8495} / C$ [Thompson, 1996]	0.96%	1.06%
$\Delta C = 1.96 * s / \sqrt{n}$	0.87%	0.91%
$C_{min} = FC^{oc} \frac{\sqrt{2t(p, f)}}{\sqrt{n \tau I_l^{oc}}} \sqrt{\frac{I_{\phi}^{oc}}{I_l^{oc}}}$ [Бернер, 1982]	0.08 масс. %	0.09 масс. %

Примечание. σ_r – относительное стандартное отклонение; C – концентрация элемента в образце сравнения, выраженная в массовых процентах; ΔC – доверительный интервал для среднего значения при 95% статистической достоверности; s – среднеквадратическое отклонение; C_{min} – предел обнаружения; F – фактор учета матричных эффектов; C^{oc} – концентрация элемента в образце сравнения, выраженная в массовых процентах; t – коэффициент Стьюдента; n – число измерений; I – интенсивность излучения в образце сравнения; индексы l и ϕ соответствуют линии и фону; τ – экспозиция; p и f – соответствующие вероятности.

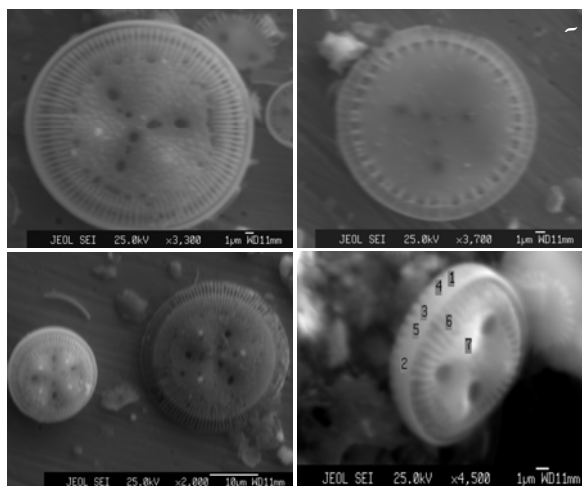


Рис. 3. Изображение створок диатомовых водорослей типа *Cyclotella ocellata* во вторичных электронах: а – внешняя сторона створки; б – внутренняя сторона створки; в – две створки разного возраста и сохранности; г – торцовая сторона створки.

Для исключения подозрений на загрязнение при этом поверхности исследования элементами матрицы створки, приготовленные вторым способом, проанализировали с помощью ВДС и ЭДС.

На рис. 4 приведено изображение сечения диатомовой водоросли *Cyclotella ocellata*, закрепленной в эпоксидной смоле и отполированной на алмазных пастах в рентгеновском излучении алюминия, железа и калия.

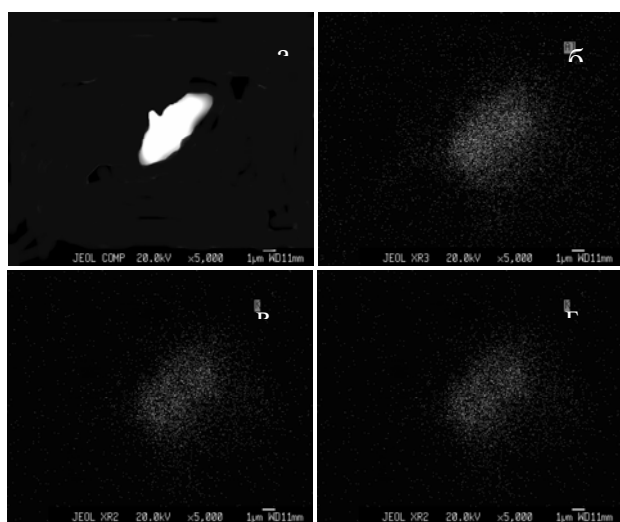


Рис. 4. Изображение створки диатомовой водоросли типа *Cyclotella ocellata* в обратно рассеянных электронах (а) и рентгеновских лучах алюминия (б), калия (в) и железа (г). Приведенные фото подтверждают, что эти элементы действительно присутствуют в створках диатомовых.

Сопоставление зависимостей значений концентраций элементов, полученных с помощью ЭДС и ВДС, от глубины показало их идентичность, что дает право для анализа створок использовать как волновые, так и энергодисперсионный спектрометры. При этом сокращается в несколько раз время подготовки проб к анализу. Метрологические характеристики предложенной методики измерения состава створок диатомовых

водорослей, с использованием энергодисперсионного спектрометра, приведены во втором столбце таблицы 1. Видно, что они несколько отличаются от полученных на микроанализаторе JСХА-733 для байкальских диатомовых. Количественные значения концентраций элементов в створках, полученные по разработанной методике, приведены на рис. 5.

Первые результаты, полученные для створок диатомовых типа *Cyclotella ocellata*, дают возможность говорить о том, что эти данные можно использовать в качестве индикатора смены ледниковых и межледниковых периодов, основываясь на зависимости содержаний неорганических компонентов в диатомеях от состава озерной воды в разные периоды. Пожалуй, следует ожидать проявление генеральной зависимости элементного состава створок от состава воды, в которой они развиваются.

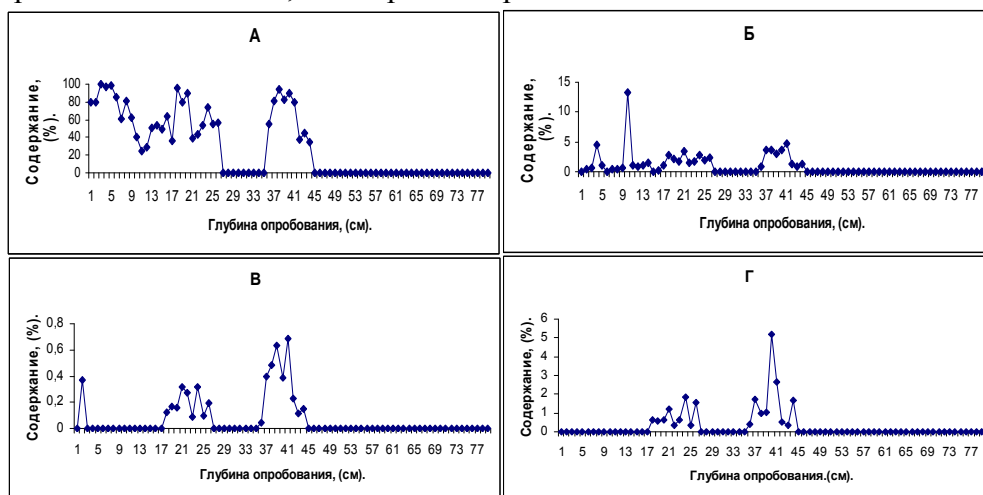


Рис. 5. Изменение содержания элементов в створках диатомовых водорослей типа *Cyclotella ocellata* по глубине опробования: А – кремния, Б – алюминия, В – калия и Г – железа.

Заключение. Разработана методика определения химического состава крупных створок из осадков оз. Байкал методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа для микроанализатора JСХА-733. Полученные результаты свидетельствуют о том, что содержание Al, Fe, Mg, Са в створках меняется по разрезу с изменением содержания в осадке биогенного кремнезема. Содержание алюминия в створках диатомовых из байкальских осадков возрастает с увеличением возраста осадка, из которого они извлечены.

Разработана методика определения состава мелких створок диатомовых из осадков оз. Хубсугул. Опробованы разные методы пробоподготовки и выбран наиболее эффективный и производительный. Получены первые данные по составу створок диатомовых водорослей типа *Cyclotella ocellata*. Для створок, выделенных из осадков в интервале 0-18 см, отмечены интервалы с разными содержаниями SiO₂ и неорганических компонентов.

Литература

Бернер А.И., Гимельфарб Ф.А., Ухорская Т.А. Метрологические аспекты рентгеноспектрального микроанализа // Журнал аналитической химии. 1982. Т.37. С.338-348

Кузьмин М.И., Карабанов Е.Б., Каваи Т. и др. Глубоководное бурение на Байкале – основные результаты // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 1-2. С. 8-34.

Левина О.В., Бычинский В.А., Пройдакова О.А. и др. Химический состав и геодинамические свойства створок диатомовых применительно к процессам осаждения-растворения биогенного кремнезема в озере Байкал // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. С. 319-328.

Остроумов Г.В. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. – М.: Недра, 1979. – 400 с.

Павлова Л.А., Павлов С.М., Парадина Л.Ф. и др. Изучение представителей флоры и фауны Байкала методами электронно-зондового микроанализа и электронной микроскопии // Экологическая химия. 2004. Т. 13. вып. 4. С. 249-256.

Прокопенко А.А., Кузьмин М.И., Калмычков Г.В. и др. Изменение состава донных осадков озера Хубсугул как показатель изменений климата в Байкальском регионе на рубеже 15-14 тыс. лет назад. // ДАН. 2003. Т. 390. № 1. С.109-112.

Mortlock R.A., Froelich Ph.N. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments // Deep-Sea Research. 1989. V.36. №9. P. 1415-1426.

Paradina L.F., Suturin A.N., Kulikova N.N., Saibatalova Ye.V. Sample preparation and ICP-MS chemical analysis of baikalian sponges. 5th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials, 9 - 11 June 2003, Rovaniemi, Finland, 2003. P. 133.

Thompson M., Potts P.J., Webb P.C. GeoPT1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July 1996) Geostandards Newsletter // The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1997. V. 21. P. 51-58.

СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОРМ ЖЕЛЕЗА ИЗ ДОННЫХ ОСАДКОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

Титова К.В., Кокрятская Н.М.

Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск,

e-mail: ksyu_sev@mail.ru

Извлечение химическими методами тяжелых металлов (ТМ) из почв и донных отложений (ДО) применяется довольно широко. Цели, которые преследуются при их изучении, зависят от тематики и специфики исследования. Можно выделить наиболее распространенные направления: мониторинг загрязнения твердых матриц данными поллютантами; определение среди форм нахождения тяжелых металлов той части соединений, которая является биодоступной и необходимой, например, для жизнедеятельности растений; изучение поведения их в ходе геохимических процессов, циклов, протекающих в почвах и донных отложениях. Наличие разнообразия целей исследований обуславливает различие в объектах изучения (почвы и ДО различного типа, разных климатических зон, местностей и т.д.) и определяет выбор спектра тех металлов, изучение которых актуально для данного объекта. Существует множество методик выделения ТМ из твердых образцов различными вытяжками. Все они имеют место быть, но большая часть из них представляет собой оригинальные способы, но применимые только для конкретной узкой задачи. Наиболее часто встречаемыми же методами являются так называемая схема Тессьера, оксалатные и дитионитные вытяжки. В представленной работе и будет проведено краткое теоретическое сравнение между формами, извлекаемыми указанными выше экстрактантами, и используемой нами кислотной экстракцией, нашедшей применение в океанологии при изучении морских осадков. Охвачен будет не весь спектр

тяжелых металлов, а проведено сопоставление по формам железа. Связано это, во-первых, с распространенностью этого элемента как в целом, так и для той зоны, в которой проводятся нами исследования, отличающейся избыточным увлажнением и заболоченностью местности; во-вторых, активным участием железа в окислительно-восстановительных процессах, обусловленных возможностью передачи электрона. Процессы же эти отражают геохимическое поведение железа в ходе трансформации и перераспределения органических и минеральных соединений углерода, серы, азота и фосфора в донных отложениях.

Обсуждение логичнее начать, по-видимому, с наиболее применяемого и общего способа извлечения – схемы Тессьера. В основе процедуры этого метода лежит последовательная (поэтапная) экстракция твердого образца почвы или донного отложения соответствующими реагентами – экстрактантами. Включает 5 стадий [Водяницкий, 2005]:

1 стадия: 1 М хлорид магния $MgCl_2$, pH 7, взбалтывать 1 час.

При данных условиях извлекается «обменный металл». Скорее всего, это железо поровой воды, т.е. водорастворимых соединений железа, а также сульфаты.

2 стадия: 1 М CH_3COOH/CH_3COONa , pH 5, взбалтывать 5 ч.

Разбавленная уксусная кислота растворяет карбонатную фазу осадка, не затрагивая глинистых минералов.

3 стадия: 0.04 М NH_2OH в 25%-ной CH_3COOH , pH 2, 96⁰С, взбалтывать 6 ч.

Аморфные оксиды и гидроксиды железа растворяются в смеси растворов уксусной кислоты и гидроксиламина. Возможно кислотное растворение моносulfида железа, фосфатов под действием уксусной кислоты.

4 стадия: 27%-ная H_2O_2 , 3.2 М CH_3COONH_4 в 20%-ной HNO_3 .

Железо, ассоциированное с органическим веществом (железо-органические комплексы, в т. ч. железо в составе планктонного детрита и бактерий, соосажденное с ним железо) [Мартынова, 2010].

5 стадия: Царская водка (HNO_3+3HCl). [Водяницкий, 2005].

Остаточная часть. Железо, ассоциированное с силикатами [Мартынова, 2010] и с труднорастворимым органическим веществом, высвобождающееся в результате его частичной минерализации.

Если целью исследования являются только минеральные соединения железа, то применяют оксалатную и/или дитионитную (цитрат-дитионит-бикарбонатную) вытяжки.

Вытяжка оксалатная (вытяжка Тамма) представляет собой смесь 0.14 М $H_2C_2O_4$ и 0.20 М $(NH_4)_2C_2O_4$. Возможно растворение реактивом Тамма различных минералов железа – не только аморфных (аморфный сульфид железа FeS) соединений железа, но и различных слабокристаллизованных гидроксидов железа, а также магнетита Fe_3O_4 [Мартынова, 2010].

Для растворения свободных соединений железа широко применяют **дитионитсодержащие** ($Na_2S_2O_4$) реактивы. В России распространение получила методика Мера–Джексона. Обработка реактивом Мера–Джексона – дитионит-цитрат-бикарбонатом – дает величину, которая интерпретируется как количество железа в составе всех свободных минеральных несиликатных соединений [Водяницкий, 2010].

Таким образом, применение последовательных экстракций по схеме Тессьера позволяет извлечь железо, входящее в состав всех минеральных и большей части органических соединений, выделится столько форм железа, сколько используется этапов экстракции. Но этот способ не лишен и ряда недостатков: возможно перераспределение металла между соединениями внутри осадка в результате повторной адсорбции, что влечет за собой неполное извлечение железа определенной формы; растворение соединений железа нецелевой фракции [Водяницкий, 2005], а также относительная длительность анализа. Оксалатная и дитионитная вытяжки не являются столь уж селективными – оксалат способен вытягивать железо из его комплексов с органическими лигандами вследствие собственной комплексообразующей способности [Мартынова, 2010], а дитионит – извлекать железо из железо-алюмосиликатов в результате их частичного растворения [Водяницкий, 2010]. К тому же, во всех перечисленных способах извлечения железо меняет степень окисления (под

действием гидроксилamina и дитионита восстанавливается, при использовании остальных экстрактантов возможно его окисление). Следует, однако, отметить, что все дитионитсодержащие реактивы включают органические лиганды, призванные сохранять Fe^{2+} в растворе, исключая реакцию гидролиза и осаждение в форме гидроксида [Водяницкий, 2010], поэтому при определении общего железа минеральных соединений почв и донных осадков эта вытяжка может быть применима.

В соответствии же с целями проводимых нами исследований применяется экстракция донных отложений 3.5 N серной кислотой без нагревания в течение 2 ч., принятая в океанологии [Соколов, 1980]. Геохимические изменения проявляются в процессах трансформации форм нахождения железа, перераспределения элемента в осадках, разнонаправленного обмена химическим элементом между осадками и наддонной водой через границу раздела вода-дно.

В таких процессах, имеющих физико-химическую и микробиологическую природу, принимает участие не все железо, находящееся в осадке, а только его растворимая часть, присутствующая в составе иловых вод, или реакционноспособная (легкоподвижная) часть твердой фазы, способная в определенных физико-химических условиях либо к полному растворению, либо к переходу в более растворимые формы, допускающие более высокое содержание элемента в иловых водах.

При такой обработке в раствор переходит железо растворимых в разбавленной кислоте карбонатов, фосфатов, гидроксидов и сульфидов (пирит определяется расчетным путем). Использование экстракции серной кислотой указанной концентрации позволяет не только почти селективно извлекать перечисленные соединения железа без разрушения донного осадка, но и осуществить разделение реакционноспособных форм различной степени окисления. Это требует специальных условий сбора и обработки проб, исключающих окисление кислородом воздуха или восстановление выделяющимися продуктами реакции, которые были подобраны [Волков, 1980].

Таким образом, сравнивая различные применяемые в настоящее время методы извлечения форм железа из донных отложений, можно сделать вывод, что используемая нами методика экстракции 3.5 N серной кислотой сопоставима по формам извлекаемого железа при использовании части схемы Тессьера (1-3 стадии), оксалатной и дитионит-цитрат-бикарбонатной. Преимущество ее заключается в достаточной селективности при извлечении минеральных соединений железа поровой воды и донных осадков и возможностью разделения реакционноспособных форм различной степени окисления.

Определение концентраций минерального реакционноспособного железа и его форм важно в контексте изучаемого нами процесса сульфатредукции, результатом которого является образование сероводорода. Железо связывает данное токсичное вещество в малорастворимые соединения, в результате чего H_2S не будет уже оказывать вредного воздействия на водные организмы. Таким образом, в некоем роде проводится установление «запасов» железа, способного вступать в подобное взаимодействие, то есть резервные способности изучаемых водных экосистем.

Литература

Водяницкий Ю. Н. Соединения железа и их роль в охране почв.– М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2010. – 154 с.

Водяницкий Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах.– М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2005. – 111 с.

Волков И.И., Соколов В.С., Фомина Л.С. Реакционноспособные формы элементов в осадках трансокеанского профиля // Геохимия диагенеза осадков Тихого океана. М.: Наука, 1980. С. 6-21.

Мартынова М.В. Формы нахождения соединений железа в пресноводных отложениях (аналитический обзор) // Водные ресурсы. Качество и охрана вод, экологические аспекты, 2010. Т. 37. №4. С.452-460.

Соколов В.С. Определение реакционноспособных форм железа и марганца в морских осадках // Химический анализ морских осадков. Под ред. Э.А. Остроумова. – М.: Наука, 1980. С. 28-41.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Чупарина Е.В.¹, Мартынов А.М.², Жапова О.И.³

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: lchup@igc.irk.ru

²Иркутская государственная медицинская академия последипломного образования,
г. Иркутск, e-mail: martinov_irk@mail.ru

³Восточно-Сибирский государственный технологический университет, г. Улан-Удэ

Общепризнанно, что лечебные свойства растений, используемых в традиционной и народной медицине, вызваны наличием в них биологически активных веществ, как органического, так и минерального происхождения. Однако большей частью исследуются органические соединения (флавоноиды, алкалоиды, аминокислоты): их свойства и влияние на организм. Элементный состав при этом остается неизученным.

Растения являются источниками макро и микроэлементов, они их накапливают специфично, нередко в значительных концентрациях. Поэтому растения используются как профилактические и лечебные средства в терапии элементдефицитных состояний. С другой стороны, чтобы гарантировать отсутствие эффекта токсичности препаратов, созданных на основе растений, важно знать уровни концентраций элементов в сравнении с допустимыми значениями. Таким образом, информация о содержании как эссенциальных, так и условно токсичных элементов в растениях является необходимой для обоснованного их использования в медицинской практике.

На территории Восточной Сибири широко распространены разные виды семейства фиалковых *Violaceae*: фиалка одноцветковая *Viola uniflora* L., двухцветковая *Viola biflora* L., фиалка Лангсдорфа *Viola langsdorffii* Fischer ex Ging., фиалка короткошпорцевая *Viola brachyceras* Turcz., фиалка песчаная *Viola arenaria* DC и другие. Данные виды применяются при лечении ряда заболеваний, проявляя отхаркивающее, обволакивающее, антимикробное, мочегонное, противовоспалительное, антиаллергическое действие. С помощью методов высокоэффективной жидкостной хроматографии, бумажной хроматографии, УФ-спектроскопии в их составе установлены флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, кумарины, сапонины и полисахаридные комплексы [Мартынов и др., 2010]. Однако данные по элементному составу в литературе отсутствовали. Также изучался элементный состав красоднева малого *Hemerocallis minor* Miller, известного в народе под названием «желтая лилия» или «лилейник». Отвары и настои цветков и листьев красоднева используют в качестве тонизирующих, сердечных и ранозаживляющих средств, а также при заболеваниях печени и пищеварительной системы [Жапова, 2002].

Исследовался материал травянистой части фиалок и состав отдельных органов (цветков, листьев, стебля, корней). Заготавливали сырье во время цветения в 2004-2010 годы в районах Иркутской области и в республике Бурятия. Сбор образцов красоднева малого проведен на территории Читинской области и республики Бурятия в 2002-2003 годы с середины июня до конца июля. На анализ растение поступало в виде высушенного на воздухе материала, рассортированного по отдельным частям: корневище, стебель, листья, цветки.

Элементный состав лекарственных растений исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). РФА дает возможность одновременного определения в образце макро- и микроэлементов, обладает высокой воспроизводимостью измерений, экспрессностью. Одним из основных преимуществ метода является неdestructивная пробоподготовка – отсутствие стадии разрушения исследуемого материала химическими реактивами или действием высокой температуры. Вследствие этого, время, затрачиваемое на приготовление образцов, и величины погрешностей в РФА много меньше, чем в других аналитических методах (ААС, АЭА, ИСП-МС).

До поступления на РФА материал растений подвергался измельчению: вначале в электрической кофемолке, затем просеивался через сито 200 микрон. Дальнейшее доизмельчение проводилось в лаборатории рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН: измельчение в ручной кофемолке и в агатовой ступке. В основном, доизмельчению подвергались жесткие части стебля и цветков, а также прожилки листьев. Тонко измельченный материал растительного образца (менее 100 мкм) прессовали в таблетку-излучатель на подложке из борной кислоты. Навеска растения составляла 1 г.

Измерения аналитических линий элементов: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, Ba и Pb выполняли на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Germany). Выбрали условия измерения: при определении элементов от Na до K напряжение на трубке составляло 30 кВ, сила тока – 60 мА; для элементов от Ca до Pb – 50 кВ, 40 мА. Время набора импульсов изменялось от 10 до 100 сек, в зависимости от содержания элемента. При расчете концентраций градуировочные графики строили с помощью стандартных образцов состава растений: клубней картофеля СБМК-02, зерен пшеницы СБМП-02, а также листа березы ЛБ-1 (ГСО 8923-2007), луговой травосмеси Тр-1 (ГСО 8922-2007), элодеи канадской ЕК-1 (ГСО 8921-2007) и китайских СО веток кустарника (GBW 07602), веток и листьев тополя (GBW 07603, GBW 07604), листьев чая (GBW 07605). Оценили пределы обнаружения элементов. Их величины варьировали от десятых долей мкг/г (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr) до 1.2-4.0 (Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Ba, Pb) и 5-20 мкг/г (Na, Mg и Al).

В результате проведенных исследований методом РФА определено содержание 21 элемента в фиалках: *Viola uniflora L.*, *Viola biflora L.*, *Viola arenaria DC.*, *Viola langsdorffii Fischer ex Ging.*, и *Viola brachyceras Turcz.* Установлено, что элементный состав разных видов несколько отличается между собой, однако наблюдается закономерность накопления отдельных элементов. Во всех видах установлено высокое содержание калия, фосфора, магния, кальция, кремния, относящихся к эссенциальным элементам. Эти элементы играют важную роль при работе сердечно-сосудистой системы, в процессах энергетического обмена веществ, контроле уровня холестерина. В фиалках обнаружены также микроэлементы, среди которых Mn, Cu, Cr, Zn и Fe, необходимые для лечения микроэлементозов. Содержания микроэлементов сравнивали с предельно допустимыми уровнями концентраций для растений. Установлено, что в исследуемых фиалках их концентрации ниже токсичных значений. Кроме того, были определены содержания элементов в разных органах фиалок: в стебле, листьях, цветках, корне.

Данные РФА по определению элементного состава красоднева малого *Hemerocallis minor Miller* позволили выявить тенденцию более высоких содержаний металлов в цветках, собранных в июле по сравнению с июнем, и проследить изменения концентраций в листьях красоднева, собранного в разные годы.

Таким образом, информация о содержании элементов в растениях является необходимой для обоснованного их использования в медицинской практике, не только с позиций эссенциальности, но и с точки зрения исключения эффекта токсичности. Метод рентгенофлуоресцентного анализа – надежный инструментальный в исследовании состава растений, изучения накопления элементов в зависимости от фазы вегетации, времени отбора проб, особенностей распределения элементов между органами, между разными видами и в решении других исследовательских задач.

Литература

Жапова О.И. Красоднев малый как перспективное лекарственное растение // Материалы межд. конференции «Научное обеспечение устойчивого развития АПК Восточного Забайкалья», Чита, 2002, Т. 1. С. 105-107.

Мартынов А.М., Даргаева Т.Д., Чупарина Е.В. Химический состав и применение растений рода Фиалка // Сибирский медицинский журнал. 2010. Т. 96. № 5. С. 121-125.

ПРИМЕНЕНИЕ РФА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БЕНТОСНЫХ ОРГАНИЗМОВ ОЗ. БАЙКАЛ

Чупарина¹ Е.В., Парадина² Л.Ф.

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: lchup@igc.irk.ru

²Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, e-mail: paradina@lin.irk.ru

Более 60 % живых организмов оз. Байкал являются эндемиками. Среди бентосных организмов эндемизм достигает 90 % [Ефремова, 2001]. Химический состав байкальского бентоса мало изучен. В то же время бентосные организмы могут использоваться для изучения состояния экосистемы озера, ее происхождения и развития.

Объектами исследования служили: губки *Lubomirskia baicalensis*, *Lubomirskia incrustans*, *Baikalospongia bacillifera* и *Baikalospongia recta*, амфиподы *Eulimnogammarus cyaneus* и *Eulimnogammarus verrucosus*, а также ручейники *Baicalina bellicose* и моллюски *Maackia herderiana*. Эти организмы принадлежат к разным биологическим группам, отличаются строением, образом жизни и средой обитания и, несомненно, должны характеризоваться особенностями элементного состава. Так, губки, например, являются биофильтраторами байкальской воды, извлекая из нее диоксид кремния [Вотинцев, 1948]. Губки содержат в своем составе минеральные частицы и симбиотные организмы: водоросли и бактерии. Амфиподы или бокоплавцы, гаммарусы – рачки с тонким панцирем, являются самым многочисленным и самым разнообразным представителем байкальской фауны. Ручейники играют существенную роль в питании многих животных. Большая часть их жизни проходит в стадии личинки (около 3 лет), а взрослые особи (имаго) живут несколько дней. Моллюски имеют прочную раковину, построенную на основе карбоната кальция.

Сразу после подъема со дна озера собранные образцы помещали в пластиковые или стеклянные емкости с холодной байкальской водой. Методика первичной подготовки образцов к анализу – это сложный и длительный процесс, включающий стадии подразделения на части, очистку образца от минеральных частиц и симбиотных организмов, сушку и измельчение до нужного размера частиц. Излучатель для РФА готовили в виде двухслойного диска, спрессованного из исследуемого материала на подложке из борной кислоты.

Измерения элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba и Pb выполнены на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Germany). Были оценены метрологические характеристики методики: погрешности, характеризующие прецизионность измерений, и пределы обнаружения элементов. Контроль правильности проводили сопоставлением результатов РФА стандартных образцов элодеи канадской и тканей окуня с аттестованными значениями.

Результаты РФА показали, что каждая группа организмов характеризуется специфичным набором элементов. Так, в ручейниках выше Mn, по сравнению с другими организмами и достаточно высокие P и S, и в то же время достаточно низкие содержания Al, Ti, Cu и Rb. Амфиподы выделяются высоким кальцием (из-за кальциевой природы скелетов) и высокими концентрациями Na, Mg, P, S, Cl, K, Br, Sr.

Что касается байкальских губок, их состав отражает особенности озера и отличие от других водоемов. Это – кремниевые губки, основа их скелета – аморфный кремнезем (34-43 %). Уровни содержания почти всех элементов в очищенных губках очень низкие, близки для некоторых элементов к пределам обнаружения. Установлено, что содержания элементов варьируют в зависимости от вида губок. С помощью данных РФА сравнили состав губок, очищенных и неочищенных от минеральных частиц и водорослей, изучили распределение элементов в разных частях губки.

Исследовали особенности состава живых и погибших гаммарид, распределения элементов между самцами и самками. Более высокие содержания Na и Cl, как обнаружено, характерны для живых особей, что вероятно связано с выработкой живым организмом

необходимого компонента NaCl. Также исследовали состав раковины и тела моллюсков. Высокие содержания кальция, как и ожидалось, характерны для образцов раковины. Также в них установлены большие концентрации Mn, Fe и Sr.

В результате проведенных исследований показано, что недеструктивный РФА является инструментарием определения элементного состава байкальских гидробионтов. Каждый бентосный вид характеризуется специфичным набором элементов в определенной концентрационной области. Для того, чтобы сделать корректные выводы при решении исследовательской задачи, необходима тщательная очистка организмов от частиц минерального и органического происхождения.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-03-01135-а

Литература

Ефремова С. М. Губки (Porifera) / В кн.: Аннотированный список фауны озера Байкал и его водосборного бассейна. – Новосибирск: Наука, 2001. Т.1, кн. 1. С. 179-192.

Вотинцев К.К. О роли губок в динамике кремнекислоты в воде оз. Байкал // Доклады Академии наук СССР (Геохимия). 1948. Т. 52, №5. С. 661-663.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрамович Г.Я.	24	Кезина Т.В.	266	Пройдакова О.А.	128
Айсужева Т.С.	150	Киселев А.И.	54	Радомская В.И.	266
Акулов Н.И.	103	Ковалев В.П.	121	Рихванов Л.П.	233, 241
Алешкова О.В.	223	Ковач В.П.	29, 69	Рогулина Л.И.	266
Алиева В.И.	105	Козаков И.К.	69	Савичев А.А.	237
Андрулайтис Л.Д.	138	Кокрятская Н.М.	279	Сальникова Е.Б.	29
Аношин Г.Н.	125	Кондратьева Л.М.	171	Скляров Е.В.	245
Аюшеев А.Б.	249	Копылов М.И.	58	Склярова О.А.	245
Бадмацыренова Р.А.	74	Коробейников А.Ф.	62	Соколова М. Г.	113
Барановская Н.В.	233	Королева Г.П.	154	Соктоев Б.Р.	233, 241
Безрукова Е.В.	109, 159	Кострова С.С.	159	Соловьева Л.В.	80
Белоголова Г. А.	113, 142	Костровицкий С.И.	80	Солотчин П.А.	245
Белозерова О.Ю.	154	Котов А.Б.	29	Солотчина Э.П.,	245
Бобров В.А.,	117, 125, 183	Кочнев Б.Б.	54	Степанов В.А.	266
Богуш А.А.	117, 125, 171, 183	Кривоногов С.К.	117, 125, 171, 214, 222	Страховенко В.Д.	179, 249
Богуславский А.Е.	121	Куимова Н.Г.	266	Сугоракова А.М.	69
Болтенков В.В.	249	Кузнецов П.В.	163	Судыко А.Ф.	233
Борходоев В.Я.	206	Кузьмин М.И.	24, 40, 66, 99, 191, 195, 275	Сутурин А.Н.	223
Брянская А.В.	167	Кузьмина А.Е.	125	Тайсаев Т.Т.	233, 241
Булгатов А.Н.	74	Лазарева Е.В.	167, 264	Таран О.П.	167, 249
Бычинский В.А.	183	Лебедев В.И.	69	Тарасова Е.Н.,	187, 191, 195, 199, 202, 252
Валяева О.В.	132	Левшина С.И.	202	Тикунова Н.В.	167
Васильева И.Е.	128	Леонова Г.А.	117, 125, 171, 183	Титова К.В.	279
Венрих Ф.	206	Летников Ф.А.	71	Ткаченко Л.Л.	275
Верниковская А.Е.	29	Летунова П.П.	109	Травин А.В.	29, 31
Верниковский В.А.	29	Майер Х.	159	Трутнева Н.В.	266
Верхозина В.А.	134	Макаров В.Н.	175	Устинов М.Т.	179
Верхозина Е.В.	134	Маликова И.Н.	179	Ухова Н.Н.	245
Вилор Н.В.	138	Мальцев А.Е.	125, 171, 183	Филина К.В.	256
Владимиров А.Г.	31	Мамонтов А.А.	187, 191, 195, 199, 202, 252	Финкельштейн А.Л.	273
Волкова М.Г.	74	Мамонтова Е.А.	187, 191, 195, 199, 202, 252	Хажеева З.И.	260
Вологина Е.Г.	245	Мартынов А.М.	282	Ханчук А.И.	43, 83
Воронин Б.И.	95	Мартынов Ю.А.	83	Хахураев О.В.	223
Воронцов А.А.	36	Матушкин Н.Ю.	29	Холодова М.С.	154
Восель Ю.С.	179, 249	Матяшенко Г.В.	273	Чаплыгин Б.	159
Гаськова О.Л.	121	Минюк П.С.	206	Чехович В.Д.	87
Глуховский М.З.	40	Монголина Т.А.	233	Чупарина Е.В.	223, 273, 282, 284
Гордеева О. Н.	113, 142	Мягкая И.Н.	264	Чупина Д.Ю.	179
Гордиенко И.В.	74	Мясников А.А.	210	Шабанова Е.В.	128
Горячев Н.А.	206	Оношко М.П.	218	Шарапов В.Н.	78
Гребенников А.В.	43	Орсоев Д.А.	74	Шарова О.Г.	109
Гребенщикова В.И.	146, 150, 163	Павлова Л.А.	103, 223, 275	Шкетова Л. Е.	134
Грицко П.П.,	150	Павлова Л.М.	266	Шкодзинский В.С.	91
Гуничева Т.Н.	128, 269	Парадина Л.Ф.	223, 284	Щербов Б.Л.	264
Данилов Б.С.	138	Пастухов М.В.	105, 226, 269	Юркова Р.М.	95
Дербекко И.М.	47	Пахомова Н.Н.	223	Юрченко С.Г.	202
Дундуков Н.Н.	210	Перепечко Ю.В.	78	Юсупов Д.В.	266
Егоров К.Н.	54	Плюснин А.М.	260	Ярмолук В.В.	54, 66, 69, 99
Жапова О.И.	282	Полищев А.В.	229	Бямбасурэн Ц.	128
Жатнуев Н.С.	51	Полянский О.П.	31	Наранцэцэг Ц.	214, 222
Жданова А.Н.	153	Попов В.К.	43	Отгонтуул Ц.	128
Жмодик С.М.	167	Посохов В.Ф.	74	Оюунчимэг Ц.	214, 222
Зарубина О.В.	138	Преис Ю.И.	117	Төмөрхүү Д.	214, 222
Ильенок С.С.	233			Ууганцэцэг Б.	128, 214
Ищук Н.В.	264			Хуухэнхуу Б.	128
Калашникова Т.В.	80				
Канакин С.В.	74				

СОДЕРЖАНИЕ

• ГЕОДИНАМИКА, ТЕКТОНИКА И ПЛЮМОВЫЙ МАГМАТИЗМ

<i>Абрамович Г.Я., Кузьмин М.И.</i> Металлогения Северо-Западного Присяянья: геодинамический аспект	24
<i>Верниковская А.Е., Верниковский В.А., Матушкин Н.Ю. Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Ковач В.П., Травин А.В.</i> Геохимическая эволюция ювенильной коры неопротеозойской островодужной системы, северо-западная окраина Сибирского кратона	29
<i>Владимиров А.Г., Травин А.В., Полянский О.П.</i> Динамика формирования гранитоидных батолитов	31
<i>Воронцов А.А.</i> Закономерности формирования вулканитов Минусинской котловины в девоне (по геологическим и изотопно-геохимическим данным)	36
<i>Глуховский М.З., Кузьмин М.И.</i> О возможном влиянии масштабных импактных событий на ход тектоно-магматической эволюции ранней Земли	40
<i>Гребенников А.В., Попов В.К., Ханчук А.И.</i> Петрохимическая типизация кислых вулканических пород различных геодинамических обстановок	43
<i>Дербек И.М.</i> Магматизм и тектонические события позднего мезозоя в эволюции Буря-Цзямусинского супертеррейна	47
<i>Жатнуев Н.С.</i> Трансмантийные флюиды, плюмы и магматизм	51
<i>Киселев А.И., Кочнев Б.Б., Ярмолюк В.В., Егоров К.Н.</i> Проявления нижнекембрийского плюмового магматизма на северо-востоке Сибирского кратона (Оленекское поднятие)	54
<i>Копылов М.И.</i> Геодинамика, тектоника и плюмовый магматизм юга Дальневосточного региона	58
<i>Коробейников А.Ф.</i> Мантийные магмо-флюидодинамические золотогенерирующие системы: критерии выделения	62
<i>Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В.</i> Внутриплитный магматизм и связанная с ним металлогения	66
<i>Lebedev V.I., Kozakov I.K., Yarmołyuk V.V., Kovach V.P. and Sugorakova A.M.</i> Origin and development of the Tuvino-Mongolian massif	69
<i>Летников Ф.А.</i> Условия формирования и металлогеническая специализация внутриплитных гранитов	71
<i>Орсоев Д.А., Булгатов А.Н., Гордиенко И.В., Бадмацыренова Р.А., Канакин С.В., Посохов В.Ф., Волкова М.Г.</i> Базитовая ассоциация позднерифейской Бурлинской палеоспредиговой зоны (Западное Забайкалье)	74
<i>Перепечко Ю.В., Шаранов В.Н.</i> О термодинамических условиях эволюции астеносферных зон при конвекции в верхней мантии под литосферной плитой	78
<i>Соловьева Л.В., Костровицкий С.И., Калашиникова Т.В.</i> Происхождение и эволюция мантийной литосферы древних кратонов	80
<i>Ханчук А.И., Мартынов Ю.А.</i> Кайнозойский вулканизм Восточного Сихотэ-Алиня: изотопно-геохимические трэйсеры смены геодинамических режимов	83
<i>Чехович В.Д., Сухов А.Н., Шеремет О.Г.</i> Геодинамика начального этапа формирования Алеутской островодужной системы	87
<i>Шкодзинский В.С.</i> Происхождение плюмового магматизма (модель горячей гетерогенной аккреции Земли)	91
<i>Юркова Р.М., Воронин Б.И.</i> Геодинамика и петролого-геохимическая специализация предостроводужных офиолитовых диапиров	95
<i>Ярмолюк В.В., Кузьмин М.И.</i> Редкометалльный магматизм в геологической истории Центрально-Азиатского складчатого пояса: этапы, области и обстановки формирования	99

• ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ. БИОГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

<i>Акулов Н.И., Павлова Л.А.</i> Микрометеориты из озера Байкал	103
<i>Алиева В.И., Пастухов М.В.</i> Факторы формирования гидрохимического состава вод заливов Братского водохранилища	105
<i>Безрукова Е.В., Летунова П.П., Шарова О.Г.</i> Изменчивость природно-климатических условий юга Восточной Сибири после завершения последнего оледенения	109
<i>Белоголова Г. А., Гордеева О. Н., Соколова М. Г.</i> Роль ризосферных бактерий в биогеохимической миграции тяжелых металлов, мышьяка и биофильных элементов в техногенных экосистемах	113
<i>Бобров В.А., Богуш А.А., Леонова Г.А., Преис Ю.И., Кривоногов С.К.</i> Геохимическая характеристика основных типов сапропелей оз. Кирек (Западная Сибирь) во временной шкале голоцена	117
<i>Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., Ковалев В.П.</i> Геохимический подход к обоснованию безопасности хранилищ радиоактивных отходов	121
<i>Богуш А.А., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кузьмина А.Е., Кривоногов С.К., Аношин Г.Н., Мальцев А.Е.</i> Особенности концентрирования цинка, меди и серебра в торфянике Выдринского болота (Байкальский регион)	125
<i>Бямбасурэн Ц., Шабанова Е.В., Пройдакова О.А., Васильева И.Е., Хуухэнхуу Б., Отгонтуул Ц., Гуничева Т.Н.</i> Изучение степени загрязнения почвенного покрова города Улан-Батор	128
<i>Валяева О.В.</i> Среднелудфордское биотическое событие Лау на Приполярном Урале по геохимическим данным	132
<i>Верхозина В.А., Шкетова Л. Е., Верхозина Е.В.</i> Исследование биогеохимических процессов при разработке экологически чистых технологий извлечения золота из упорных концентратов золотосодержащей руды	134
<i>Вилор Н.В., Андрулайтис Л.Д., Зарубина О.В., Данилов Б.С.</i> Геохимия и тепломассобмен в зонах крупных региональных сейсмоактивных разломов	138
<i>Гордеева О. Н., Белоголова Г.А.</i> Биодоступность макро- и микроэлементов в природно-техногенных условиях г. Свирска (Южное Прибайкалье)	142
<i>Гребенищикова В.И.</i> Эколого-геохимические исследования окружающей среды Байкальского региона	146
<i>Грицко П.П., Гребенищикова В.И., Айсуева Т.С.</i> Некоторые новые данные о содержании урана и тория в почвенном покрове городской территории Иркутска и его пригорода	150
<i>Жданова А.Н.</i> Mineralogy and geochemistry of Lake Malye Chany bottom sediments	153
<i>Королева Г.П., Белозерова О.Ю., Холодова М.С.</i> Формы нахождения металлов в пылевой составляющей снегового покрова на территории Южного Прибайкалья	154
<i>Кострова С.С., Майер Х., Чаплыгин Б., Безрукова Е.В.</i> Изотопные исследования озера Котокель	159
<i>Кузнецов П.В., Гребенищикова В.И.</i> Закономерности распределения тяжелых металлов в почвенном покрове г. Ангарска	163
<i>Лазарева Е.В., Брянская А.В., Таран О.П., Тикунова Н.В., Жмодик С.М.</i> Накопление элементов галофильными и термофильными циано-бактериальными сообществами (солёные озёра юга Западной Сибири, термальные источники Байкальской рифтовой зоны и Узон-Гейзерной депрессии)	167
<i>Леонова Г.А., Кондратьева Л.М., Богуш А.А., Кривоногов С.К., Мальцев А.Е.</i> Биогеохимия раннего диагенеза донных осадков оз. Духовое (Южное Прибайкалье)	171

<i>Макаров В.Н.</i> Мьшьяк в окружающей среде Якутии	175
<i>Маликова И.Н., Страховенко В.Д., Восель Ю.С., Чупина Д.Ю., Устинов М.Т.</i> Некоторые геохимические особенности озерной системы Большое Яровое (Алтайский край).	179
<i>Мальцев Е.А., Бобров В.А., Леонова Г.А., Бозуш А.А., Бычинский В.А.</i> Особенности распределения химических элементов в поровых водах и в сапропеле оз. Духовое как отражение процессов раннего диагенеза	183
<i>Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н.</i> Стойкие органические загрязнители в снеге и почве Байкала и Байкальского региона	187
<i>Тарасова Е.Н., Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А., Кузьмин М.И.</i> Биогеохимические циклы макро- и микрокомпонентов органического вещества в оз. Байкал. Сообщение 1.	191
<i>Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Кузьмин М.И.</i> Биогеохимические циклы макро- и микрокомпонентов органического вещества в оз. Байкал. Сообщение 2.	195
<i>Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А.</i> Распределение стойких органических загрязнителей в атмосферном воздухе и в воздухе помещений в Иркутской области	199
<i>Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Левшина С.И., Юрченко С.Г.</i> Особенности распределения стойких органических загрязнителей в системе атмосферный воздух – почва на территории Дальнего Востока в условиях изменения климата	202
<i>Минюк П.С., Борходоев В.Я., Горячев Н.А., Венрих Ф.</i> Геохимические характеристики осадков озера Эльгыгытгын (Чукотка) – индикаторы источников сноса и палеоклиматических изменений в неоплейстоцене	206
<i>Мясников А.А., Дундуков Н.Н.</i> Эколого-геохимическая и радиационно-экологическая обстановка Байкальского региона	210
<i>Наранцэцэг Ц., Оюунчимэг Ц., Төмөрхүү Д., Ууганицэцэг Б., Кривоногов С.К.</i> Изотопный состав углерода и кислорода в донных осадках озер Северной Монголии как летопись палеоклимата в голоцене	214
<i>Оношко М.П.</i> Особенности химического состава торфяников в долине р. Сож в процессе их формирования	218
<i>Оюунчимэг Ц., Кривоногов С., Наранцэцэг Ц., Томорхуу Д.</i> Литологическая и биогеохимическая характеристика осадков озера Доод Нур и окружающей среды	222
<i>Парадина Л.Ф., Павлова Л.А., Чупарина Е.В., Пахомова Н.Н., Аleshикова О.В., Хахураев О.В., Сутурин А.Н.</i> Особенности состава зол углей ТЭЦ Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК)	223
<i>Пастухов М.В.</i> Биотоп и диета гидробионтов как важные факторы биоаккумуляции ртути	226
<i>Полищев А.В.</i> Методические требования к полевым измерениям потоков газов из недр в атмосферу	229
<i>Рихванов Л.П., Тайсаев Т.Т., Барановская Н.В., Соктоев Б.Р., Монголина Т.А., Судыко А.Ф., Ильенко С.С.</i> Геохимические особенности травертинов различных регионов и их прогнозное значение	233
<i>Савичев А.А.</i> Геология, геохимия и генезис Патомского кратера (Восточная Сибирь)	237
<i>Соктоев Б.Р., Рихванов Л.П., Тайсаев Т.Т.</i> Геохимические особенности солевых отложений питьевых вод Байкальского региона	241
<i>Солотчина Э.П., Склярёв Е.В., Солотчин П.А., Вологина Е.Г., Склярова О.А., Ухова Н.Н.</i> Новая климатическая летопись голоцена из карбонатных осадков малого соленого озера Верхнее Белое (Западное Забайкалье)	245
<i>Страховенко В.Д., Таран О.П., Восель Ю.С., Аюшеев А.Б., Болтенков В.В.</i> Особенности геохимического состава вод озерных систем с различным типом сапропелевых отложений	249
<i>Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А.</i> Элементный состав органического вещества	252

в системе: атмосфера-почва-притоки Байкала	
<i>Филина К.В.</i> Гранулометрический состав и содержание органического углерода в донных отложениях мелководного озера бассейна Белого моря	256
<i>Хажеева З.И., Плюснин А.М.</i> Распределение микроэлементов в речных водах бассейна Селенги	260
<i>Щербов Б.Л., Лазарева Е.В., Ищук Н.В., Мягкая И.Н.</i> Изменение физико-химических параметров лесного почвенного покрова после пожара	264
<i>Юсупов Д.В., Степанов В.А., Радомская В.И., Розулина Л.И., Трутнева Н.В., Куимова Н.Г., Павлова Л.М., Кезина Т.В.</i> Геохимия и минералогия снегового покрова г. Благовещенска	266
<i>Гуничева Т.Н., Пастухов М.В.</i> Рентгено-флуоресцентное определение содержания элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в тканях рыб. Метрологическое исследование.	269
<i>Матяшенко Г.В., Чупарина Е.В., Финкельштейн А.Л.</i> Использование рентгенофлуоресцентного анализа для биогеохимической характеристики изменений в растительном покрове Южного Прибайкалья	273
<i>Павлова Л.А., Ткаченко Л.Л., Кузьмин М.И.</i> Особенности изучения элементного состава (неорганических компонентов) створок диатомовых водорослей методом РСМА	275
<i>Титова К.В., Кокрятская Н.М.</i> Сравнение способов извлечения форм железа из донных осадков при изучении биогеохимических процессов в водных экосистемах	279
<i>Чупарина Е.В., Мартынов А.М., Жапова О.И.</i> Рентгенофлуоресцентный анализ лекарственных растений Восточной Сибири	282
<i>Чупарина Е.В., Парадина Л.Ф.</i> Применение РФА для изучения элементного состава бентосных организмов оз. Байкал	284



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

Материалы совещания

ТОМ 2

Иркутск
2012

**Российская Академия Наук
Сибирское отделение РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
Российский Фонд Фундаментальных Исследований**

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

Материалы Всероссийского совещания
(с участием иностранных ученых),
посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В.Тausона

22-26 октября 2012 г.

г. Иркутск

ТОМ 2

- МАГМАТИЗМ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК И МАНТИЙНО-КОРОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИХ ФОРМИРОВАНИИ. СВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ С ЭВОЛЮЦИЕЙ МАГМАТИЗМА, МЕТАМОРФИЗМА И МЕТАСОМАТОЗА.
- ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ, ГЕОХРОНОЛОГИЯ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ПРИЛОЖЕНИИ К ПРОЦЕССАМ МАНТИЙНО-КОРОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЕЩЕСТВА И РУДОГЕНЕЗА.

Иркутск
2012

УДК 550.4:550.42

Современные проблемы геохимии: Материалы Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых. – Иркутск: Издательство Института географии им. В.Б.Сочавы СО РАН, 2012. – В 3-х томах. – Т. 2. – 283 с.

В книгах представлены труды Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых), посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В.Таусона. Организатором совещания является Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН. В работах участников совещания представлены результаты исследований по приоритетным направлениям научных исследований РАН и СО РАН в области Наук о Земле, по инициативным проектам Российского Фонда Фундаментальных Исследований, других российских и международных научных фондов, по Федеральным Целевым Программам, Ведущим Научным Школам, Интеграционным проектам РАН и СО РАН. В трудах совещания нашли отражение итоги новейших геохимических исследований ученых из ряда стран СНГ.

Содержание 3 томов материалов соответствует тематике научных сессий конференции:

Том 1.

- Геодинамика, тектоника и плюмовый магматизм.
- Геохимические исследования окружающей среды и палеоклиматических изменений. Биогеохимия природных процессов.

Том 2.

- Магматизм различных геодинамических обстановок и мантийно-коровые процессы при их формировании. Связь процессов рудообразования с эволюцией магматизма, метаморфизма и метасоматоза.
- Геохимия изотопов, геохронология и аналитические методы в приложении к процессам мантийно-корового взаимодействия вещества и рудогенеза.

Том 3.

- Геохимия и минералогия рудно-магматических систем, геохимические методы поисков. Моделирование и ГИС-технологии при изучении и оценке рудных районов и месторождений.
- Экспериментальное и физико-химическое моделирование геохимических и технологических процессов.

Председатель Оргкомитета совещания:
академик РАН Михаил Иванович Кузьмин

Зам. председателя совещания:
чл.-корр. РАН Шацкий Владислав Станиславович
д.г.-м.н. Спиридонов Александр Михайлович

Ученый секретарь совещания:
к.х.н. Пархоменко Ирина Юльевна

Ответственный редактор материалов совещания:
к.г.-м.н. Зорина Лидия Дмитриевна

Проведение совещания и издание материалов совещания поддержано РФФИ
(грант № 12-05-06092-г)

Спонсоры совещания ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и ООО «Брукер»

Утверждено к печати Ученым советом ИГХ СО РАН.

ISBN
ISBN

(Том 2)
© ИГХ СО РАН, 2012

**МАГМАТИЗМ РАЗЛИЧНЫХ
ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК И
МАНТИЙНО-КОРОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИХ
ФОРМИРОВАНИИ. СВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ
РУДООБРАЗОВАНИЯ С ЭВОЛЮЦИЕЙ
МАГМАТИЗМА, МЕТАМОРФИЗМА И
МЕТАСОМАТОЗА**

СПЕКТРЫ РЗЭ КАК ИНДИКАТОР ТИПА И ИНТЕНСИВНОСТИ ДЕФОРМАЦИЙ (НА ПРИМЕРЕ ХРОМИТОНОСНЫХ АЛЬПИНОТИПНЫХ УЛЬТРАМАФИТОВ)

Алимов¹ В.Ю., Вахрушева² Н.В.

¹ ООО НПП «Гео-Хром», г.Екатеринбург, e-mail: alim-viktor@yandex.ru

² Институт геологии и геохимии УрО РАН, г.Екатеринбург,
e-mail: nv250190@yandex.ru

Изучено распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) по скважине Б-3, вскрывшей рудные тела хромитов глиноземистого типа в пределах Бурхойлинского участка (Войкаро–Сыньинский массив, Полярный Урал). Глубина скважины 116 м. По скважине отобрано 17 образцов, все они проанализированы на основные компоненты, в 16 образцах определены РЗЭ. Измерения проведены методом ISP–MS, аналитик Ю.Л. Ронкин.

Разрез представлен породами дунит–гарцбургитового комплекса с невысоким содержанием дунитовой составляющей.

Изучены спектры РЗЭ в ультрамафитах и хромовой руде (рис. 1). Наиболее ранними в разрезе являются гарцбургиты, обладающие прямым трендом фракционирования РЗЭ с небольшой отрицательной европиевой аномалией. Такой спектр, вероятно, отвечает стадии частичного плавления и является результатом селективного выплавления минерала-концентратора, обогащенного легкими РЗЭ. Гарцбургиты относительно обогащены РЗЭ в целом.

При переходе от гарцбургитов к пироксенсодержащим и беспироксеновым дунитам спектры становятся сложнее и разнообразнее. Наблюдаются U-образные спектры разной степени асимметрии с отрицательной Eu-аномалией или без нее. В дунитах с повышенной вкрапленностью хромита отмечается прямой тренд для интервала Dy–Ho и отсутствие фракционирования для подгруппы La–Tb.

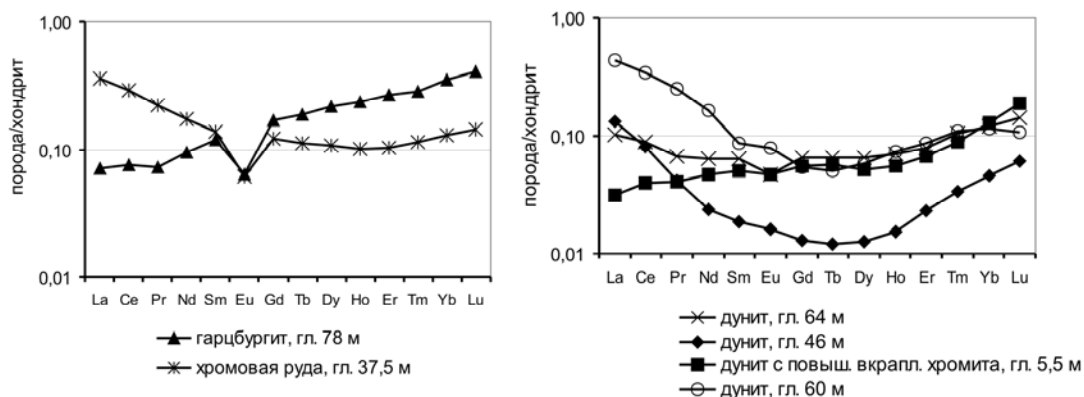


Рис. 1. Спектры распределения РЗЭ в ультрамафитах и хромовой руде по скв. Б-3

Для хромовой руды характерно общее обогащение РЗЭ, обратный тренд для легких лантаноидов, отрицательная Eu-аномалия, пологий U-образный тренд слабого фракционирования в подгруппе Gd–Lu с минимумом для Ho.

По сходству спектра РЗЭ с рудным, выявлен тип дунитов, наиболее перспективный на хромиты.

Интерпретация полученных спектров РЗЭ, кроме самых ранних, не может быть проведена в рамках концепции частичного плавления (L–схема) по следующим причинам: спектры усложняются в самых тугоплавких породах – дунитах; температурный уровень хромитообразования в целом и для исследуемого типа руд, в частности, по данным геотермометрии определяется как 800–1050°C; частичное плавление ультрамафитов, по составу близких к дунитам, при таких температурах невозможно; наблюдается значительная пространственная гетерогенность типов спектров РЗЭ, при этом ультрамафиты не проявляют значительных вариаций химического состава, а температурное поле в ультрамафитах не обладает высокой градиентностью.

Поскольку хромиты локализованы в мантийных тектонитах, следует учесть влияние деформаций. Хромитообразование соответствует этапу пластического течения ультрамафитов в условиях синтектонической рекристаллизации («зернистая» – дилатансионная деформация). Сдвиговая деформация в ультрамафитах реализуется в этом случае в основном за счет вращения зерен минералов. Деформация такого типа обладает следующими особенностями.

– Деформация является пластической только на макроуровне. Зерна минералов проявляют при этом упругое поведение.

– На границах зерен минералов возникают значительные по величине механические напряжения контактной природы. Принципиальным моментом является то, что механические напряжения, возникающие при «зернистой» деформации не являются малыми по сравнению с литостатической составляющей суммарного давления [Алимов, 2008].

– Контактные напряжения распространяются на значительную часть деформируемого объема. Первоначально формируются зоны сжатия кристаллического каркаса при одновременном раскрытии пористости, а затем в твердых фазах формируются пространственно сопряженные зоны сжатия и растяжения [Gryasnov et al., 1992].

Наличие зон «сжатие+растяжение» в хромитоносных ультрамафитах подтверждается по данным пироксеновой геотермобарометрии, а в рудах – по многофазности хромовой шпинели.

Альпинотипные ультрамафиты на стадии рудогенерирующих деформаций аналогичны механохимическому реактору. Роль рабочего тела – шаров и т.п. выполняют сами зерна минералов. Характерные энергии, «закачиваемые» при механоактивации в вещество в лабораторных условиях, составляют величину порядка 290 Кдж/моль (3 eV на молекулу) за 30 мин [Аввакумов, 1985]. Имеются достаточные основания предполагать аналогичные уровни концентрации энергии в минералах ультрамафитов и в природных условиях – в ходе «зернистой» деформации [Алимов, 2008]. Индикатором таких энергий может служить, в частности, тип фракционирования редких земель.

Энергии порядка нескольких электрон-вольт достаточно для обеспечения подвижности РЗЭ в кристаллической решетке минерала-хозяина, поскольку это энергии порядка энергии связи Ln – O.

Размер ионов лантаноидов используется как параметр, позволяющий объяснить вхождение того или иного Ln³⁺ (Ln²⁺) в минерал-концентратор с дальнейшей магматической дифференциацией [Хендерсон, 1985]. Тем более важен размер ионов при деформационном воздействии. Влияние ионного радиуса в этом случае можно оценить, используя модель кристаллического поля.

Характерную энергию кристаллического поля, фиксирующую ион в октаэдрической или тетраэдрической позиции можно оценить, как 29-225 кдж/моль (0.3-2.3 eV). При этом, изменению ионного радиуса R³⁺ на 1 нм соответствует изменение энергии стабилизации на 0.86 eV [Хендерсон, 1985]. Как известно, для РЗЭ характерно наличие лантаноидного сжатия, т.е. легкие РЗЭ имеют ионные радиусы большие, чем тяжелые. Различие в ионном радиусе в ряду Pr–Lu составляет 1.8 нм. Такому различию в величинах ионного радиуса соответствует различие в энергии стабилизации ~ 1.55 eV. Энергия в несколько электрон-вольт является достижимой при механохимической активации, а в природных условиях – при «зернистой» деформации. Отметим, что энергию такого уровня едва ли возможно сообщить веществу путем нагрева, поскольку 1.55 eV соответствует ~ 17000 К.

Благодаря значительной концентрации упругой энергии при «зернистой» деформации и лантаноидному сжатию происходит концентрация легких РЗЭ в зонах локального растяжения и, напротив, тяжелых РЗЭ в зонах локального сжатия. Это обстоятельство и является основой деформационной схемы интерпретации спектров РЗЭ (σ-схема). При этом зонам сжатия соответствует прямой, а зонам растяжения – обратный тренд в спектрах РЗЭ. При нахождении в масштабах образца одновременно зон сжатия и растяжения реализуется

U-образный спектр РЗЭ, поскольку легкие (и крупные) ионы РЗЭ концентрируются в зонах растяжения, а тяжелые (и мелкие) ионы РЗЭ – в зонах сжатия.

Применение σ -схемы интерпретации спектров РЗЭ для ультрамафитов скв. Б-3 позволяет реконструировать пространственное распределение типов деформационных напряжений при хромитообразовании. Так, для гарцбургитов отмечается переход от раннего прямого тренда к U-образному (сжатие+растяжение) и тренду, в котором в ряду Gd–Lu наблюдается обогащение тяжелыми РЗЭ (сжатие), а более легкие лантаноиды не дифференцированы. Наличие горизонтальных участков для части РЗЭ, согласно σ -схеме, обусловлено конфигурацией зоны перехода между областями сжатия и растяжения, а именно, малой градиентностью зоны перехода. Перспективным для характеристики градиентных по механическим напряжениям участков является изучение поведения европия. Европий, благодаря вариативным свойствам может концентрироваться в наиболее градиентных деформационных зонах.

Для большинства дунитов скв. Б-3 характерно наличие зон сжатия и растяжения в масштабе образца. Хромиты и наиболее перспективные на обнаружение руд дуниты фиксируют условия растяжения.

Самая общая тенденция устанавливается для суммы РЗЭ. Максимумы концентраций РЗЭ отмечены две зоны растяжения (глубина 37.5 и 60 м), зона перехода от области сжатия к зоне «сжатие + растяжение» на глубине 16 м, зона сжатия на глубине 78 м.

Распределение РЗЭ в пределах указанных максимумов закономерно. Се, Pr концентрируются в зонах растяжения (глубина 37.5, 60 м); Lu, Yb – в зонах сжатия. Остальные РЗЭ образуют переходные типы. Sm и Gd, к примеру, концентрируются в переходной зоне (глубина 16 м), в зоне растяжения (глубина 60 м) и в зоне сжатия (глубина 78 м). Eu концентрируется исключительно в переходной зоне (глубина 16 м). Эта информация может использоваться в поисковых целях. Пространственное положение хромитоносной зоны, выделенной по РЗЭ с использованием σ -схемы, совпало с положением рудной зоны, определенным по петрохимическим критериям.

Лантаноиды имеют практически идентичные химические свойства. Это означает, что при обычных химических процессах они неразличимы и, соответственно, их трудно разделить. Это подтверждается как историей открытия РЗЭ, так и существующими методами их разделения в промышленности. Обращаясь к строению атома, можно отметить, что, используя только внешние электронные оболочки и уровни энергии, характерные для обычной химии (энергии ~ 100 Кдж/моль или ~ 1 eV/атом), эффективно фракционировать РЗЭ практически невозможно. Тем более трудно это сделать за счет тепловой энергии, уровень которой даже в точке плавления оливина составляет лишь 0.15 eV. Для решения этой задачи необходима концентрация энергии до уровня, достаточного для активации внутренних электронных оболочек атомов (ионов) редких земель. Именно это и происходит при «зернистой» деформации хромитоносных ультрамафитов в природном механохимическом реакторе.

Однонаправленными и U-образными спектрами РЗЭ не исчерпывается разнообразие типов распределения лантаноидов. К примеру, обсуждение природы V-образных спектров РЗЭ имеет давнюю историю [Балашов, 1976].

В условиях перестроек внутренних электронных оболочек ионов РЗЭ, обусловленных деформационным воздействием «зернистого» типа, возможно выведение 4f-электронов в валентную зону. Энергетическая щель, отделяющая 4f-электроны от зоны валентных электронов в ряду Ce^{3+} – Yb^{3+} изменяется от 3.6 eV до 12 eV [Бандуркин и др., 1984]. Если энергия деформационного воздействия достигает ширины этой энергетической щели, неспаренные 4f-электроны становятся валентными. Количество неспаренных 4f-электронов (4f*- электроны) для ионов R^{3+} La, Tm, Lu равно нулю; Ce, Er и Yb имеют 1 такой электрон; Pr и Ho – 2; Nd, Dy – 3; Pr, Tb – 4; Sm – 5; Eu – 6 и Gd – 7. Возможны вариации этой схемы за счет наличия R^{2+} и R^{4+} у некоторых РЗЭ: ($\text{Ce}^{4+} - 0$); ($\text{Pr}^{2+} - 3$); ($\text{Eu}^{2+} - 7$) и т.п.

Химическая активность ионов РЗЭ будет в таком случае определяться числом 4f*- электронов. Степень химической активности лантаноидов теперь имеет симметричный

характер относительно центра группы РЗЭ (Eu–Gd), по крайней мере, в интервале Ce–Er. В связи с этим резонно ожидать появления в природных ассоциациях V-образных трендов РЗЭ. В скв. Б-3 таких трендов не обнаружено, т.к. интенсивность деформации для глиноземистых хромитов относительно невелика. V-образные спектры РЗЭ характерны для ультрамафитов рудных полей, вмещающих высокохромистое оруденение [Вахрушева и др, 2006]. V-спектры РЗЭ отмечены для некоторых типов дунитов и гранатов из эклогитов [Леснов, 2007]. Согласно предлагаемому механизму, значительная часть давления в таких образованиях возникла за счет действия «зернистых» деформаций.

Дальнейшее увеличение интенсивности «зернистых» деформаций, должно привести к еще большему сдавливанию электронных оболочек атомов и к возникновению идеальной схемы заполнения этих оболочек [Капустинский, 1956]. В этом случае исчезает лантаноидное сжатие, внешние электроны заполняют 4f-оболочку. Минимальные изменения размеров при этом испытывают атомы Yb, Lu, у которых и в нормальных условиях 4f-оболочка полностью заполнена, максимальные – легкие РЗЭ. Ионы легких РЗЭ сжимаются практически до размеров 4f-оболочки. Контраст свойств в ряду La–Lu усиливается и становится монотонно возрастающим. При этом должны возникать спектры с резким обогащением мобилизата легкими лантаноидами. Такие спектры характерны для кимберлитов, лампроитов, базанитов, меланефелинитов и др. При неравновесной декомпрессии таких образований сброс накопленной деформационной энергии также будет неравновесным. В условиях декомпрессии атомы легких РЗЭ будут значительно увеличивать свой объем, что неизбежно приведет к вспучиванию вещества мобилизата и захвату летучих.

В такой ситуации должны наблюдаться процессы взрывного типа, геологическим признаком которых является, на макроуровне – брекчирование, на уровне шлифа – наличие неравновесных минеральных ассоциаций, фиксирующих весьма широкий диапазон давлений.

Предлагаемый подход к интерпретации спектров РЗЭ может быть распространен на любые породы, испытавшие в своей геологической истории «зернистую» деформацию.

Исследования осуществляются в рамках программы РАН 12-П-5-1017 (проект «Структурно-вещественная эволюция и металлогения базит-ультрабазитовых комплексов при формировании земной коры складчатых систем (на примере Урало-Монгольского пояса)»)

Литература

Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.

Алимов В.Ю. Деформационный механизм хромитообразования в альпинотипных гипербазитах // Рудогенез. Мат-лы межд. конф. – Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2008. с.4-7.

Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М: Наука, 1976. – 267 с.

Бандуркин Г.А., Джуринский Б.Ф., Тананаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. – М: Наука, 1984. – 229 с.

Вахрушева Н.В., Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Ронкин Ю.Л. Распределение РЗЭ в ультрамафитах и рудообразующих хромовых шпинелях Войкаро-Сыньинского массива // Офиолиты: геология, петрология, металлогения и геодинамика. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 92-95.

Капустинский А.Ф. Свойства атомов при сверхвысоких давлениях. // Изв. АН СССР, отд-ние хим. Наук. 1956, № 4. С.427-434.

Леснов Ф.П. Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2007. Кн.1. – 403 с. Кн.2. – 190 с.

Хендерсон П. Неорганическая геохимия. – М: Мир, 1985. – 339 с.

Gryaznov V.G., Tanakov M. Yu, Trusov L.I. Review Plasticity and mass-transfer in contacting nanoparticles. // Journal of materials science. 1992. V.27. P. 4829-4841.

МЕЗОЗОЙСКИЕ-РАННЕКАЙНОЗОЙСКИЕ РИФТОГЕННЫЕ БАЗАЛТЫ УДИНСКОЙ И ЗАЗИНСКОЙ ВПАДИН (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Андрющенко С.В., Воронцов А.А.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: svandrus84@gmail.com*

Удинская и Зазинская впадины принадлежат Удино-Витимскому сектору позднемезозойской–кайнозойской Западно-Забайкальской рифтовой области (ЗЗРО). Она протягивается от западного фланга хребта Малый Хамар-Дабан на северо-восток через все Забайкалье, вплоть до Витимского плоскогорья, на 1000 км при ширине 200-300 км и является продолжением Северо-Монгольской системы рифтов, получивших свое развитие еще в начале позднего палеозоя [Гордиенко и др., 2010; Кузьмин и др., 2011]. Рифтовая область контролируется поясом субширотных–северо-восточных разломов Джидинского, Илькино-Кижингинского, Тугнуйско-Хилокского и Удино-Витимского секторов. В ее пределах широко распространены щелочные и субщелочные породы: базальты, базальтовые трахиандезиты, трахиты, тешениты, тефриты, фонолиты, трахиты, щелочные сиениты и граниты, комендиты и пантеллериты, а также карбонатиты. В развитии ЗЗРО выделяется несколько этапов внутриплитного магматизма различной степени масштабности и длительности в зависимости от региона. Структурный фон распределения породных ассоциаций определяют грабены, горсты, приразломные впадины и системы нормальных сбросов, а общее их распространение обладает хорошо выраженной пространственной обособленностью.

На классификационной TAS-диаграмме (рис. 1) фигуративные точки составов вулканитов Удинской и Зазинской впадин образуют 3 области распределения и соответствующие им магматические ассоциации следующих возрастных уровней:

- 1) Умеренно-щелочная дифференцированная базальт-андезит-базальт-андезит-трахит-трахириолитовая ассоциация (178-154 млн лет).
- 2) Умеренно-щелочная и щелочная ассоциации базальтов и андезибазальтов (124-100 млн лет).
- 3) Высокощелочная ассоциация нефелинитов и тефритов (72-53 млн лет).

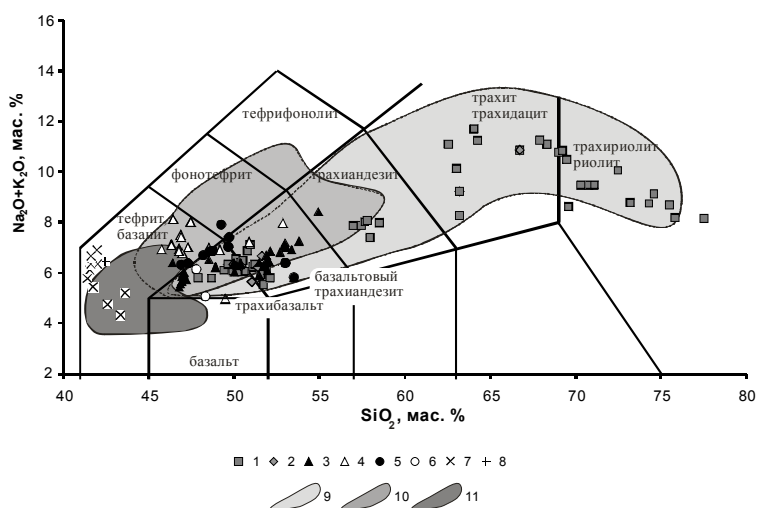


Рис. 1. Классификационная диаграмма сумма щелочей-кремнезем для вулканитов Удинской и Зазинской впадин. Условные обозначения: 1-8 – точки составов вулканических пород: 1 – средней юры, 2 – верхней юры, 3 – начала раннего мела, 4 – середины раннего мела, 5 – конца раннего мела, 6 – позднего мела, 7 – конца позднего мела, 8 – палеоцена; 9-11 – поля составов вулканитов Западно-Забайкальской рифтовой области по [Воронцов и др., 2004; Андрющенко и др., 2010]: 9 – средней-верхней юры, 10 – мела, 11 – раннего кайнозоя.

По мере омоложения вулканических ассоциаций происходит уменьшение их объема, сокращение доли пород среднего и кислого составов и увеличение суммарной щелочности пород основного состава. Эти закономерности являются следствием изменения условий формирования магматических источников.

Геохимические и изотопно-геохимические данные для базальтоидов Удино-Витимского, Джидинского [Воронцов и др., 2002; Андриященко и др., 2010], Тугнуйско-Хилокского [Воронцов, Ярмолук, 2007] и Илькино-Кижингинского [Ярмолук, Иванов, 2000; Ярмолук и др., 1998] секторов в сочетании с результатами К-Ar и Rb-Sr датирования позволили наиболее полно охарактеризовать эволюцию магматизма Западно-Забайкальской рифтовой области в позднем мезозое-раннем кайнозое, а также получить представление о характере процессов, влиявших на изменение состава магматических ассоциаций во времени.

Для базальтоидов Удинской и Зазинской впадин, как и для всей ЗЗРО характерны повышенные содержания TiO_2 (2-2.5 мас. %), что типично для осевых частей континентальных рифтовых зон, например, Кенийского рифта [Vesaluva et al., 2009].

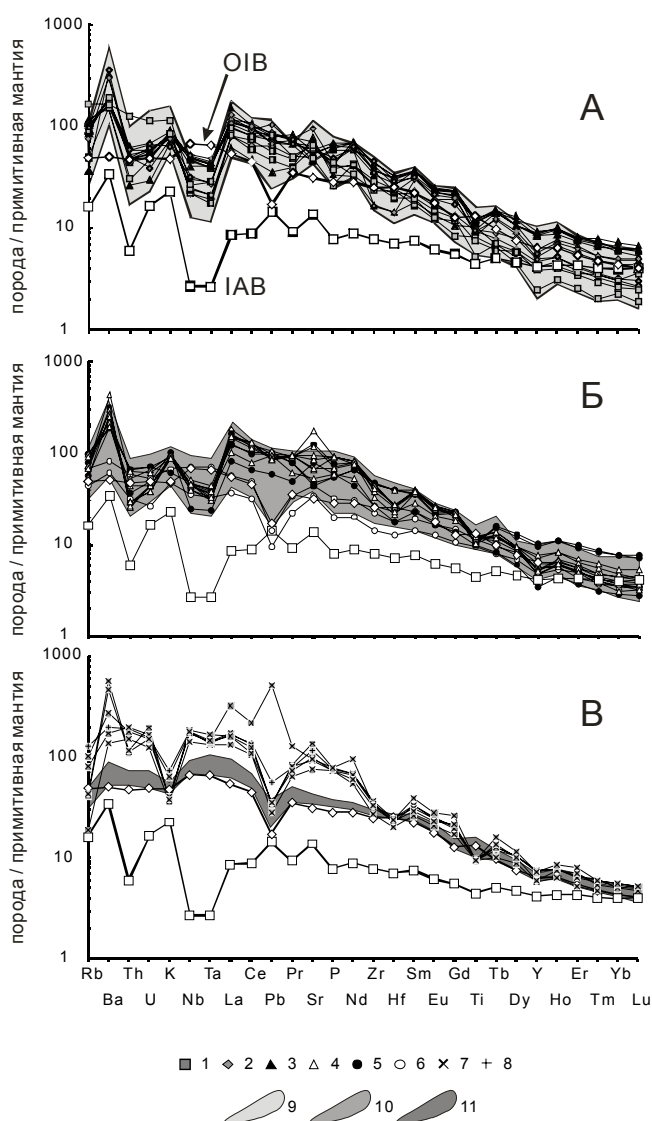


Рис. 2. Распределение нормированных к примитивной мантии по [Sun, McDonough, 1989] редких и редкоземельных элементов магматических пород Удино-Витимского сектора. А – средней юры-начала раннего мела; Б – середины раннего мела-позднего мела; В – раннего кайнозоя. Составы OIB и IAB приведены по [Sun, McDonough, 1989]. Условные обозначения см. рис. 1

На графиках нормированного распределения редких и редкоземельных элементов (рис. 2) базальтоиды ЗЗРО имеют сходные спектры. На ранних этапах (рис. 2 А, Б) характер распределения редких и редкоземельных элементов отвечает конфигурации спектра островодужных базальтов, с типичными максимумами Ba, K, LREE и минимумами по Nb и Ta, отличаясь от IAB на порядок превосходящими (в левой части графиков) концентрациями элементов и высокими значениями отношений La/Yb, более характерных для OIB. С рубежа ~100 млн лет (рис. 2 Б) конфигурация кривых распределения приобретает более «сглаженный» вид и за исключением высоких нормированных значений Ba, K и LREE полностью соответствует кривым распределения литофильных элементов в щелочных базальтах океанических островов, являющихся индикаторами внутриплитного магматизма. Базальтоиды Удинской и Зазинской впадин, отвечающие этапу 82-76 млн лет, наиболее точно соответствуют OIB, вплоть до слабого обогащения Nb и Ta. Поздним магматическим ассоциациям Удинской и Зазинской впадин (72-53 млн лет) (рис. 2 В) присущи высокие концентрации Ba (до 3900 г/т), Th (до 17 г/т), U (до 4 г/т), La (до 220 г/т), Ce (до 392 г/т) Nb (до 130 г/т) и Ta (до 7 г/т) и вместе с тем пониженные значения K₂O (1.0-2.1 мас. %). Эти характеристики резко отличают базальтоиды Удино-Витимского сектора от поздних базитов Тугнуйско-Хилокского сектора ЗЗРО, однако, в отличие от предыдущих этапов, между ними не существует четкой хронологической корреляции. В эволюции магматизма Тугнуйско-Хилокского сектора интервал с 90 до 48 млн лет оставался амагматичным, в то время как в Удино-Витимском продолжались эпизодические локальные извержения. Высокие концентрации редких литофильных элементов (Ba, Th, U, Sr, Nb, Ta) в поздних магматических ассоциациях Удино-Витимского сектора связаны с высокими содержаниями щелочей. Геохимические характеристики вулканитов объяснимы влиянием «субдукционного» компонента, роль которого на ранних этапах развития Удино-Витимского сектора была значительной и снижалась по мере омоложения вулканических ассоциаций. Таким компонентом могли стать фрагменты океанической коры закрывшегося в раннем мезозое Палеоазиатского океана и погребенные под шовной зоной между Сибирским и Китайским континентами, где расположена ЗЗРО [Кузьмин и др., 2011]. Эти фрагменты (слэбы) постепенно плавилась, обогащая мантийный источник гидратированным веществом океанической коры, что обусловило появление в рестите фаз, концентрирующих Ti, Nb и Ta. По мере истощения рециклированного материала, вовлеченного в процессы плавления, уменьшалась величина Nb-Ta минимума и существенно сокращались объемы выплавляемых пород.

По изотопному составу Sr и Nd одновозрастные вулканиты Удино-Витимского сектора образуют единые поля и полностью укладываются в общую динамику изменения состава продуктов позднемезозойского-кайнозойского магматизма Западно-Забайкальской рифтовой области. Так, в работе [Ярмолюк, Иванов, 2000] предполагается, что исходной позиции (поздняя юра-начало раннего мела) отвечала мантия, обогащенная Rb ($\epsilon_{Sr} \gg 0$) и в незначительной степени Nd ($-2 < \epsilon_{Nd} < 0$), или OIB EM 2. По сравнению с составами OIB продукты этой мантии были обогащены большинством литофильных элементов и обеднены такими элементами, как Ta и Nb. Со второй половины мела и вплоть до начала позднего кайнозоя в процессы плавления вовлекались субстраты, все более и более деплетированные в отношении Rb и Nd. Предельные их параметры ($+3 < \epsilon_{Nd} < +5$ и $-1 > \epsilon_{Sr} > -8$) соответствуют внутриплитным умеренно деплетированным магматическим источникам DM OIB, занимающим центральную позицию в поле составов базальтов океанических островов по [Zindler, Hart, 1986], а их микроэлементный состав приближается к стандарту OIB.

Литература

Андрющенко С.В., Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Сандимиров И.В. Эволюция юрско-мелового магматизма Хамбинской вулканотектонической структуры (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 7. С. 944-962.

Воронцов А.А., Ярмолюк В.В. Эволюция магматизма Тугнуйско-Хилокского сектора Западно-Забайкальской рифтовой области в позднем мезозое и кайнозое // Вулканология и сейсмология. 2007. № 4. С. 3-28.

Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Байкин Д.Н. Строение и состав ранне-мезозойской вулканической серии Цаган-Хуртейского грабена (Западное Забайкалье): геологические, геохимические и изотопные данные // *Геохимия*. 2004. № 11. С. 1186-1202.

Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Иванов В.Г., Никифоров А.В. Позднемезозойский магматизм Джидинского сектора Западно-Забайкальской рифтовой области: этапы формирования, ассоциации, источники // *Петрология*. 2002. Т.10. № 5. С. 510-531.

Гордиенко И.В., Булгатов А.Н., Руженцев С.В., Минина О.В., Климук В.С., Ветлужских Л.И., Некрасов Г.Е., Ласточкин Н.И., Ситникова В.С., Метелкин Д.В., Гонегер Т.А., Лепехина Е.Н. История развития Удино-Витимской островодужной системы Забайкальского сектора Палеоазиатского океана в позднем рифее-палеозое // *Геология и геофизика*. 2010. Т. 51. № 5. С. 589-614.

Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В., Кравчинский В.А. Фанерозойский внутриплитный магматизм Северной Азии: абсолютные палеогеографические реконструкции Африканской низкоскоростной мантийной провинции // *Геотектоника*. 2011. № 6. С. 3-23

Ярмолюк В.В., Иванов В.Г., Коваленко В.И. Источники внутриплитного магматизма Западного Забайкалья в позднем мезозое-кайнозое (на основе геохимических и изотопно-геохимических данных) // *Петрология*. 1998. Т. 6. № 2. С. 115-138.

Ярмолюк В.В., Иванов В.Г. Магматизм и геодинамика Западного Забайкалья в позднем мезозое и кайнозое // *Геотектоника*. 2000. № 2. С. 43-64.

Beccaluva L., Bianchini G., Natali C., Siena F. Continental Flood Basalts and Mantle Plumes: a Case Study of the Northern Ethiopian Plateau // *Journal of Petrology*. 2009. V. 50. N. 7. P. 1377-1403.

Sun S.-s, McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Saunders A.D., Narry M.J. (eds) *Magmatism in the Ocean Basins*. Geological Society Special Publication. 1989. № 42. P. 313-345.

Zindler A., Hurl S. Chemical geodynamics // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 1986. № 14. P. 493-571.

РАННЕПАЛЕОЗОЙСКИЙ КОЛЛИЗИОННЫЙ МАГМАТИЗМ ПРИБАЙКАЛЬЯ (ХАМАР-ДАБАН, ОЛЬХОН): ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ ГРАНИТОИДОВ, СВЯЗЬ С ПРОЦЕССАМИ МЕТАМОРФИЗМА И ИСТОЧНИКИ МАГМ.

Антипин В.С., Макрыгина В.А., Горлачева Н.В.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: antipin@igc.irk.ru*

В южном складчатом обрамлении Сибирского кратона наиболее активно проявился фанерозойский коллизионный и внутриплитный гранитоидный магматизм, представленный интрузивными комплексами с различными вещественными характеристиками. Формирование структуры этой части Центрально-Азиатского складчатого пояса связано с раннепалеозойскими аккреционно-коллизионными событиями, сопровождавшими закрытие Палеоазиатского океана [Добрецов, Буслов, 2007]. Следствием этих процессов стало развитие зональных метаморфических поясов и сопровождавших их автохтонных и аллохтонных гранитоидных комплексов, которые в петролого-геохимическом отношении изучены недостаточно. Наиболее типичными представителями коллизионного магматизма в Прибайкалье являются раннепалеозойские гранитоиды хребта Хамар-Дабан (Солзанский массив) и острова Ольхон (шаранурский комплекс).

Гранитоиды Солзанского массива представлены автохтонной и аллохтонной фациями: гранитогнейсами, плагиогранитогнейсами, мигматитами и лейкогранитами. Ранее по породам массива был определен Rb–Sr возраст в 519 ± 26 млн лет [Макрыгина и др., 1987]. Последние U–Pb датировки (SHRIMP-II, ЦИИ ВСЕГЕИ) показали средний возраст магматических цирконов в солзанских лейкогранитах 513–516 млн лет. Механизмом образования массива является частичное плавление в условиях температур высокой амфиболитовой фации при снижении давления с незначительным перемещением не полностью гомогенизированной расплава, что подтверждается включениями ксеногенного циркона с возрастом 529 и 779 млн лет. По полученным значениям возраста, особенностям состава и взаимоотношений с гнейсами хамардабанской серии гранитоиды Солзанского массива формировались при плавлении корового субстрата, и их происхождение могло быть обусловлено процессами каледонской коллизии в регионе. В этом отношении они близки к раннепалеозойским гранитоидам Ольхонского региона.

Восточным продолжением Хамардабанского террейна является Ольхонский регион, который занимает часть западного побережья оз. Байкал и о. Ольхон и сложен вулканогенно-осадочными породами ольхонской и ангинской толщ. Время образования пород считается верхнерифейским, и они претерпели зональный метаморфизм от эпидот-амфиболитовой до гранулитовой фаций. Среди гранитоидных пород на о. Ольхон ранее был выделен шаранурский комплекс [Павловский, Ескин, 1964], название которого дано по оз. Шара-Нур, где в центральной части острова установлены наиболее крупные проявления гранитоидного магматизма. Поскольку они характеризуются разнообразием состава и структурных соотношений, то была поставлена задача геохимического изучения всех разновидностей гранитоидных пород этого комплекса. Шаранурский комплекс гранитоидов представлен гранитогнейсами, мигматитами, автохтонными гранитами, жилами гранитов и гранит-пегматитов. Комплекс гранитогнейсов, мигматитов и автохтонных гранитов ярко выражен в структуре Приольхонья и острова Ольхон своеобразными купольными зонами или валами. Процесс гранитизации осуществлялся здесь на фоне характерных для коллизионных зон интенсивных тектонических движений. Возраст гранитоидов шаранурского комплекса определен $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ методами и составляет $475,9 \pm 4,4$ и 476 ± 9 млн лет [Федоровский и др., 1993, Gladkochub et al., 2008]. По данным, полученным на SHRIMP-II, возраст гранитов равен 477 ± 3 [Макрыгина и др., 2010].

В петрографическом отношении среди гранитоидов Солзанского массива и шаранурского комплекса преобладают биотитовые граниты и лейкограниты, в которых в

качестве аксессуарных минералов чаще всего присутствуют гранат, апатит, циркон, сфен и ортит.

Мигматиты и плагиограниты хр. Хамар-Дабан и о-ва Ольхон являются обычно существенно натриевыми породами, и по соотношению $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ они образуют общее поле с вмещающими гнейсами (рис. 1). В гранитах Солзанского массива ($\text{K}_2\text{O}=2.96-6.16$; $\text{Na}_2\text{O}=2.29-4.18$) и шаранурского комплекса ($\text{K}_2\text{O}=2.94-8.05$; $\text{Na}_2\text{O}=2.08-4.64$) содержание K_2O выше, чем Na_2O , либо эти породы имеют близкие соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$. По составу и петрохимическим характеристикам граниты Солзанского массива и шаранурского комплекса

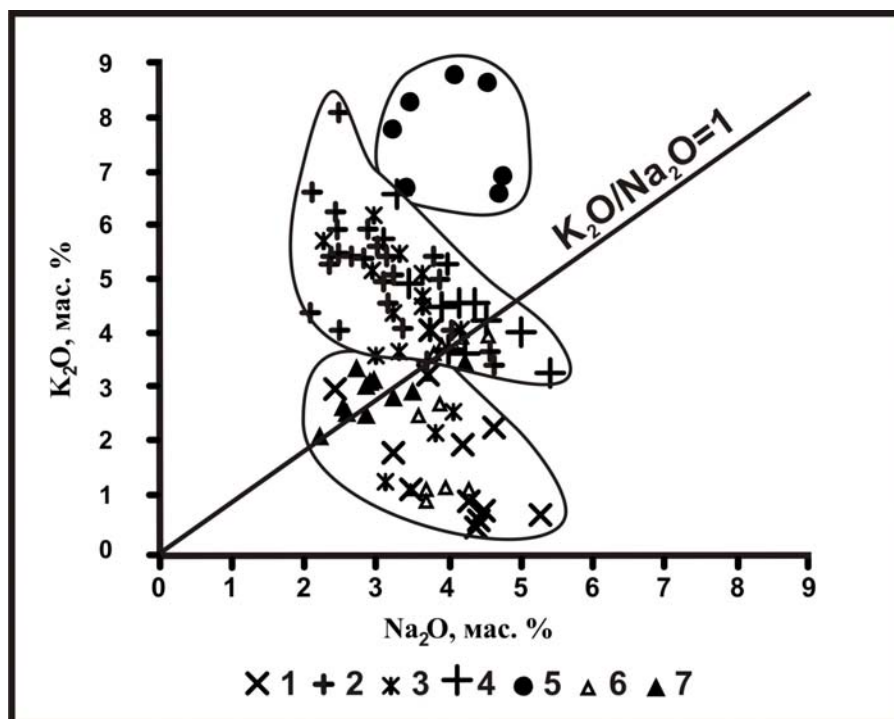


Рис. 1. Соотношение $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ в раннепалеозойских гранитоидах Прибайкалья и коллизионных гранитоидах Гималаев и Центральной Испании.

Плагиомигматиты и плагиограниты (о.Ольхон и хр.Хамар-Дабан) (1), К-Na известково-щелочные граниты: о.Ольхон (2), хр.Хамар-Дабан (3), коллизионные гранитоиды Гималаев и Центральной Испании (4), пегматоидные редкометалльные граниты о. Ольхон (5), гнейсы: о. Ольхон (6), хр. Хамар-Дабан (7).

близки к коллизионным гранитоидам других провинций (Гималаи, Испания) и относятся к известково-щелочной, либо к субщелочной сериям магматических пород. Существенно калиевыми образованиями являются выявленные впервые на Ольхоне жильные пегматоидные редкометалльные граниты с бериллиевой минерализацией (рис. 1). Судя по закономерностям распределения редких элементов на приведенных спайдердиаграммах (рис. 2), геохимические особенности вмещающих гранитоиды гнейсов обоих регионов заметно различаются. При достаточно близких в них к среднему составу континентальной коры содержаниях литофильных элементов в метаморфических толщах Хамар-Дабана существенно выше уровень средних содержаний высокозарядных элементов и тяжелых редких земель. В то же время концентрации этих групп редких элементов в гнейсах Ольхонского региона значительно ниже. По-видимому, состав и геохимические особенности вмещающих субстратов могли играть определяющую роль при анатектическом выплавлении гранитоидных магм, что уже отмечалось ранее [Макрыгина, Петрова, 1996]. Эта закономерность отчетливо проявляется на примере Солзанского массива, где особенности распределения почти всех элементов во вмещающих гнейсах практически повторяются в мигматитах-плагиогранитах (рис. 2а). При этом в последних уровень содержаний

высокозарядных элементов и тяжелых редких земель заметно уменьшается. Эта геохимическая тенденция еще более отчетливо выражена на примере К-На гранитов Солзанского массива, что подчеркивает единство процессов гранитообразования всей исследуемой серии. Уровень концентраций литофильных элементов в Солзанских гранитах (К, Rb, Ba, Li, Pb, Th, Sn, Be) либо близок к среднему составу континентальной коры, либо несколько выше их средних концентраций. В то же время средние содержания в исследуемых гранитах бора и фтора резко понижены.

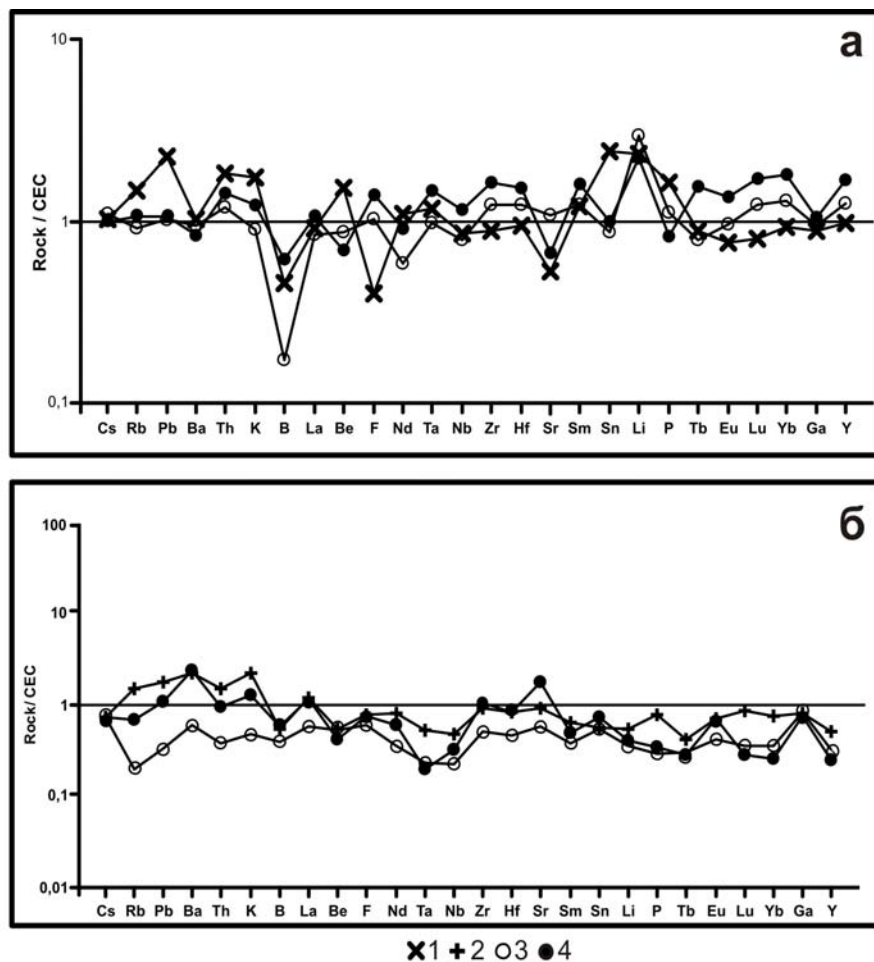


Рис. 2. Спайдердиаграмма распределения редких элементов в мигматитах, гранитах и гнейсах Прибайкалья.
 а) хр.Хамар-Дабан: граниты (1), плагиограниты, плагиомигматиты (3), гнейсы (4).
 б) о.Ольхон: граниты (2), плагиограниты, плагиомигматиты (3), гнейсы (4).

Исследуемые граниты шаранурского комплекса формировались при анатектическом плавлении древнего гнейсового субстрата Ольхонского региона, поэтому гранитоиды заметно обогащены К, Rb, Ba, Sr и Pb (рис. 2б). Известно, что коллизионные гранитоиды Высоких Гималаев характеризуются повышенными содержаниями К, Rb, Ba, Pb по отношению к составу континентальной коры, как и в изучаемых гранитоидах Прибайкалья. Спектры распределения элементов в плагиогранитах и мигматитах шаранурского комплекса о.Ольхон практически повторяют характер распределения элементов в гранитах, но на более низком уровне концентраций элементов. По этим закономерностям распределения редких элементов, можно сделать вывод о близком анатектическом происхождении гранитоидов обоих типов, но из разных по составу и геохимическим особенностям коровых субстратов [Антипин и др., 2012]. Аномальными геохимическими особенностями обладают выявленные впервые на Ольхоне жильные пегматоидные редкометалльные граниты, которые резко обогащены многими литофильными элементами: Cs, Rb, Be, Ta, Nb, Sn, W, Ga, Y. Вероятно,

эти редкометальные граниты образовались из глубоко дифференцированного остаточного расплава.

По классификации Б. Чапелла и А. Уайта [Chappell, White, 1974], в геодинамической обстановке континентальной коллизии формируются граниты и мигматиты S-типа, в которых коэффициент $Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O) > 1.1$ (ASI). Гранитоды Солзанского массива и шаранурского комплекса Прибайкалья характеризуются параметром $ASI > 1.1$, и соответственно являются пералюминиевыми по составу, что определяет их сходство с гранитоидами современных (Высокие Гималаи) и древних (Центральная Испания) коллизионных геодинамических обстановок.

К-Na гранитоиды хр. Хамар-Дабан и о-ва Ольхон Прибайкалья имеют сходство геохимических особенностей и наиболее близки к среднему составу континентальной коры, что еще раз подтверждает существование Ольхон-Хамардабанского блока Прибайкалья как единого террейна. Они, вероятно, формировались при анатектическом плавлении древнего сланцево-гнейсового субстрата, заметно обогащены коровыми элементами и их определенные геохимические различия могут быть связаны с региональными вещественными особенностями корового субстрата. Данные предыдущих исследований указывают на существенное участие в образовании коллизионных гранитоидов корового материала, что также является критерием геодинамических условий их образования.

Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ, грант №11-05-00515_a и Интеграционного проекта СО РАН № 17.

Литература

Антипин В.С., Горлачева Н.В., Макрыгина В.А., Куш Л.В. Состав и геохимическая типизация гранитоидов острова Ольхон (шаранурский комплекс) // Доклады Академии наук. 2012. Т. 445. № 2. С. 174-178.

Добрецов Н.Л., Буслов М.М. Позднекембрийско-ордовикская тектоника и геодинамика Центральной Азии // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 1. С. 93-108.

Макрыгина В.А., Петрова З.И. Геохимия мигматитов и гранитоидов Приольхонья и острова Ольхон (Западное Прибайкалье) // Геохимия. 1996. №7. С. 637-649.

Макрыгина В.А., Сандмирова Г.П., Николаев В.М., Плюснин Г.С. Rb – Sr возраст метаморфических пород хамардабанского комплекса (юго-западное Прибайкалье) // Изотопное датирование процессов метаморфизма и метасоматоза. 1987. С. 184-195.

Макрыгина В.А., Сандмиров И.В., Сандмирова Г.П., Пахольченко Ю.А., Котов А.Б., Ковач В.П., Травин А.В. Nd-Sr систематика метамагматических пород ангинской и таланчанской толщ средней части озера Байкал // Геохимия. 2010. № 10. С. 1040-1048.

Павловский Е.В., Ескин А.С. Особенности состава и структуры архея Прибайкалья. М.: Наука. 1964. 128 с.

Федоровский В.С., Добржинская Л.Ф., Молчанова Т.В., Лихачев А.В. Новый тип меланжа // Геотектоника. 1993. № 4. С. 30-45.

Chappell B.W., White A.J.R. Two contrasting granite types // Pacific Geology, 1974. № 8. P. 173-174.

Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Wingate M.T.D. et al. // Journal of the Geological Society. London. 2008. V. 165. P. 235-246.

СИНХРОННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ И ЩЕЛОЧНЫХ СИЕНИТОВ В МЕЗОЗОЙСКИХ МНОГОФАЗНЫХ ИНТРУЗИЯХ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ (МОНГОЛИЯ, ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Антипин¹ В.С., Одгэрэл² Д.

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: antipin@igc.irk.ru

²Институт геологии и минеральных ресурсов АНМ, г. Улан-Батор, Монголия,

e-mail d_odgerel@yahoo.com

На примере многофазного Соктуйского массива в Восточном Забайкалье ранее было показано проявление внутриплитной магматической активности с синхронным формированием редкометалльных гранитов и щелочных сиенитов, характеризующихся геохимическими различиями и разноглубинными источниками магматизма [Кузьмин, Антипин, 1965; Коваленко и др., 2000]. В Соктуйском гранитном массиве площадью около 300 км² щелочные кварцевые сиениты слагают тело (10 км²) в северной его части среди гранитов главной фазы, представленных средне- крупнозернистыми породами с олигоклазом (№15-17), К-На полевым шпатом и слюдой сидерофиллитового состава. Из аксессуарных минералов отмечаются флюорит, монацит, ильменит, апатит, циркон, магнетит, иногда турмалин. В сиенитах, переходящих в граносиениты, преобладает щелочной полевой шпат с подчиненным значением олигоклаза (№12-15), кварца и амфибола катафоритового состава. Редко встречаются биотит, магнетит, циркон и апатит. Возраст гранитов Соктуйского массива установлен как позднеюрский на основании датировок различными методами: калий-аргоновым 146±6, 142±6, 140±6 млн лет [Андреева и др., 1996], рубидий-стронциевым 146±4, 138±6 млн. лет [Сырицо, 1996]. Циркон в кварцевых сиенитах обладает всеми признаками магматического минерала и полученный по нему U-Pb возраст, равный 140.8±0,4 млн. лет, является достоверной оценкой времени образования щелочного сиенита интрузии [Коваленко и др., 2000]. Таким образом, наряду с геологическими данными была окончательно доказана синхронность формирования редкометалльных литий-фтористых и щелочных гранитоидов Соктуйского массива.

Позднее нами был исследован многофазный Хошутулинский массив, входящий в состав раннемезозойской Абдар-Хошутулинской интрузивно-дайковой серии Центральной Монголии, в котором также установлено близкое по времени образование гранитоидов различной щелочности. В составе серии выделены ранние палингенные известково-щелочные граниты многофазного Хошутулинского массива (224±11 млн лет, Rb-Sr), которые через дайковый пояс гранит-порфиров, онгонитов и фельзитов объединяются с редкометалльными литий-фтористыми гранитами Абдарского массива (209-212 млн лет, Rb-Sr), завершающими эволюцию магматической серии [Антипин, Одгэрэл, 2007; Одгэрэл, Антипин, 2009]. Среди ее интрузивных и субвулканических образований наиболее крупным проявлением магматизма является Хошутулинский плутон с площадью выхода пород около 180 км². Порфировидные биотитовые граниты главной фазы сложены в нем плагиоклазом An₁₆₋₂₆, К-На полевым шпатом, кварцем, биотитом (сидерофиллит) и амфиболом (ферроэденит). Обычными аксессуарными минералами в них являются сфен, ортит, магнетит, циркон и апатит.

В северной эндоконтактной части Хошутулинского массива, тяготеющей к зоне глубинного разлома, закартированы отдельные тела щелочных амфиболовых сиенитов, суммарная площадь выходов которых составляет 0.5 км². В щелочных сиенитах вкрапленники образованы К-На полевым шпатом с высоким содержанием альбитового компонента (Orт₇₀Ab₃₀). Парагенезис минералов в них представлен также средним плагиоклазом An₂₈₋₃₅, щелочным амфиболом (рибекит), биотитом и редким кальцитом.

Таблица 1.

Средний химический состав известково-щелочных гранитов и щелочных сиенитов
Хошутулинского и Соктуйского многофазных массивов

Компоненты	Хошутулинский массив (Центральная Монголия)			Соктуйский массив (Восточное Забайкалье)		
	Граниты 1-й (главной) фазы	Граниты 2-й фазы	Щелочные сиениты	Граниты 1-й фазы	Граниты 2-й (главной) фазы	Щелочные сиениты
SiO ₂	69.88	73.88	62.58	72.94	73.80	64.87
TiO ₂	0.51	0.25	0.81	0.28	0.20	0.51
Al ₂ O ₃	14.38	13.61	16.67	13.38	13.35	16.93
Fe ₂ O ₃	1.02	0.55	2.62	0.67	0.66	1.87
FeO	2.48	1.21	2.63	1.27	1.12	1.82
MnO	0.07	0.05	0.08	0.05	0.04	0.09
MgO	0.79	0.47	1.10	0.14	0.18	0.33
CaO	1.75	1.02	1.64	1.36	0.92	1.20
Na ₂ O	4.14	3.68	6.10	4.02	3.81	5.19
K ₂ O	4.63	4.56	4.37	5.36	5.05	6.21
P ₂ O ₅	0.12	0.06	0.25	0.03	0.02	0.03
п.п.п.	0.40	0.43	0.79	0.88	0.64	0.68
Сумма	100.17	99.77	99.64	100.32	99.79	99.73
F	1265	1460	570	1380	2960	560
Li	43.8	58.6	87.3	31.2	69.5	11.9
Rb	149	276	89	245	342	142
Be	3.4	4.5	5.3	5.5	7.0	2.6
B	9.3	8.7	11.0	3.1	4.4	3.8
Ba	644	321	1418	860	480	187
Sr	193	100	254	160	15	35
Sn	4.3	7.4	4.3	4.2	6.2	2.6
Pb	20.3	23.6	18.8	31.0	31.9	23.5
Zn	89.2	33.7	96.0	62.2	60.9	85.1
W	0.9	0.8	1.2	1.3	1.4	0.5
Nb	9.7	12.0	13.9	10.0	24.0	29.0
Ta	0.8	1.1	0.9	1.3	3.4	1.9
Zr	208	109	352	124	195	600
Hf	8.1	4.3	8.4	3.7	7.6	2.0
La	59.9	36.8	50.1	110	135	125
Ce	133.2	87.1	103.6	290	280	265
K/Rb	260	138	409	219	148	437
Nb/Ta	12.1	10.9	15.4	7.7	7.0	15.3
La/Yb	23.4	20.7	15.7	25.0	27.6	30.5

Примечание. Оксиды приведены в мас.%, редкие элементы – в г/т.

Ассоциация второстепенных и аксессуарных минералов в щелочных сиенитах образована кварцем, апатитом, цирконом, ортитом, сфеном и магнетитом. Характер реакционных взаимоотношений минералов сиенитов и гранитов главной фазы массива, а также отсутствие между ними рвущих контактов свидетельствуют о вполне сближенном времени формирования резко различных по составу интрузивных пород.

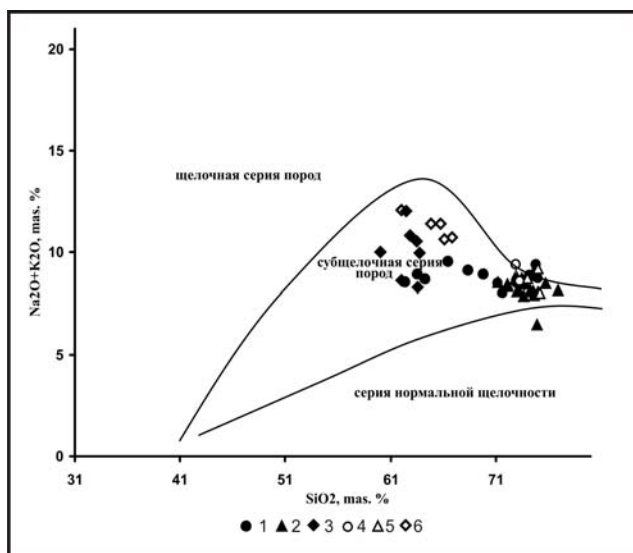


Рис. 1. Классификационная диаграмма (Na₂O+K₂O) – SiO₂ для гранитоидов Хошутулинского (Монголия) и Соктуйского (Восточное Забайкалье) массивов.

Хошутулинский массив: 1 – граниты 1-й фазы, 2 – граниты 2-й фазы, 3 – щелочные сиениты.

Соктуйский массив: 4 – граниты 1-й фазы, 5 – граниты 2-й фазы, 6 – щелочные сиениты.

Различия химизма гранитных фаз и щелочных сиенитов сравниваемых многофазных массивов хорошо видны из данных табл. 1 и на рис.1. На фоне вполне закономерной геохимической эволюции от ранних к поздним фазам исследуемых интрузий сиениты обладают своими особенностями редкоэлементного состава. Указанная эволюция характеризуется заметным обогащением гранитов поздних фаз обоих массивов рядом редких элементов (F, Li, Rb, Sn, Nb, Ta) и уменьшением величины K/Rb отношения, что свойственно процессам магматической дифференциации. При этом в наибольшей мере обогащены литофильными и высокозарядными элементами поздние граниты Соктуйского массива, относящиеся к литий-фтористому геохимическому типу, по сравнению с палингенными известково-щелочными гранитами Хошутулинского плутона. Ранее уже отмечалось [Коваленко и др., 2000], что в Соктуйском массиве щелочные кварцевые сиениты по сравнению с лейкогранитами главной фазы резко обеднены F, Li, Rb, Be, Ta и Sn, то есть элементами, которые накапливаются при дифференциации гранитных магм. В многофазном Хошутулинском массиве эта же закономерность поведения элементов в щелочных сиенитах проявлена лишь в отношении F, Rb, Sn. Здесь необходимо подчеркнуть, что имеются определенные петрогеохимические отличия разновозрастных кварцевых сиенитов Монголии и Забайкалья (табл. 1). При весьма близких содержаниях глинозема суммарная щелочность соктуйских сиенитов (K₂O>Na₂O) существенно выше, чем у хошутулинских сиенитов (Na₂O>K₂O). В то же время последние обогащены (Fe₂O₃+ FeO), MgO, Li, Sn, Hf и в наибольшей мере Ba и Sr. Большая щелочность сиенитов Соктуйского массива определяет также наибольшие концентрации в них Zr, легких редких земель и, соответственно, большую величину Zr/Hf и La/Yb отношений. Установленные различия в уровне содержаний и распределении элементов в щелочных сиенитах Хошутулинского и Соктуйского многофазных массивов, вероятно, являются их провинциальными геохимическими особенностями. Тем не менее, эти породы имеют близкие значения K/Rb и Nb/Ta отношений, свойственные образованиям данного вещественного типа, которые значительно выше относительно их величин в гранитных фазах исследуемых массивов.

Петрогенезис редкометалльных биотитовых лейкогранитов и щелочных сиенитов на основе изотопных данных в большей мере исследован на примере Соктуйского массива. Для лейкогранитов его главной фазы установлены значения первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71209$, а $\epsilon_{\text{Nd}} = -0.01$. Для щелочных кварцевых сиенитов эти изотопные характеристики заметно отличаются: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70657$, а $\epsilon_{\text{Nd}} = -0.81$. Эти результаты, а также близкий возраст различных геохимических типов гранитоидов указывают на их образование из разных источников, но в одно время – примерно 141 млн лет назад. Представленные здесь данные по изотопии Sr свидетельствуют о том, что для щелочных сиенитов Соктуя значение I_{Sr}^0 близко к мантийным величинам Центральной Азии, а для редкометалльных

лейкогранитов оно выше и соответствует коровым значениям. Ранее В.И. Коваленко с соавторами [1999; 2000] было показано, что внутриплитный магматизм в Восточном Забайкалье крайне редко включал синхронное формирование редкометалльных Li-F гранитов, источниками которых была каледонская континентальная кора, и щелочных кварцевых сиенитов, образовавшихся при плавлении мантии или базитовой коры.

Изученный другой пример близкого по времени образования известково-щелочного гранитного и щелочносиенитового магматизма в Монголии показал, что эти породы в Хошутулинском массиве имеют сходный изотопный состав: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7045\text{-}0.70512$ для гранитов и $0.70447\text{-}0.70615$ для щелочных сиенитов [Антипин и др., 2009]. Довольно низкие значения приведенных первичных отношений стронция могут свидетельствовать о вероятном участии мантийного источника на раннем этапе становления Абдар-Хошутулинской интрузивно-дайкиковой серии.

Литий-фтористые граниты Абдарского массива в составе данной серии, завершающие ее формирование, являются типично коровыми образованиями с высокими значениями первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [Коваленко и др., 1999]. Вполне можно предположить, что под воздействием глубинного щелочного магматизма происходит плавление корового субстрата и формирование многофазных гранитных интрузий с синхронным образованием редкометалльных литий-фтористых гранитов.

Эта внутриплитная Восточно-Монгольско-Забайкальская область характеризовалась наиболее продуктивным в металлогеническом отношении гранитоидным магматизмом на протяжении раннего и позднего мезозоя.

Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-05-00515-а и Интеграционного проекта СО РАН № 17.

Литература

Андреева О.В., Головин В.А., Козлова П.С. и др. Эволюция мезозойского магматизма и рудно-метасоматических процессов в Юго-Восточном Забайкалье (Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т.38. №2. С. 115-130.

Антипин В.С., Одгэрэл Д. Щелочно-сиенит-гранитоидная с литий-фтористыми гранитами и онгонитами Абдар-Хошутулинская интрузивно-дайкиковая серия Центральной Монголии // Материалы Всероссийского совещания «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса от океана к континенту». Иркутск. 2007. Т.1. С. 12-14.

Антипин В.С., Дриль С.И., Одгэрэл Д. Изотопно-геохимические особенности раннемезозойских известково-щелочных и щелочных гранитоидов Центральной Монголии (Абдар-Хошутулинская серия) // Материалы Всероссийского совещания «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса от океана к континенту». Иркутск. 2009. Т.1. С. 15-17.

Коваленко В.И., Костицын Ю.А., Ярмолюк В.В. и др. Источники магм и изотопная (Sr, Nd) эволюция редкометалльных Li-F гранитов // Петрология. 1999. Т.7. №4. С. 401-429.

Коваленко В.И., Сальникова Е.Б., Антипин В.С. и др. Необычная ассоциация литий-фтористых и щелочных гранитоидов Соктуйского массива (Восточное Забайкалье): возраст и источники магм // Доклады Академии наук. 2000. Т.372. №4. С. 536-540.

Кузьмин М.И., Антипин В.С. Поведение рубидия и лития при становлении Соктуйского гранитного массива (Восточное Забайкалье). В кн.: Вопросы геохимии изверженных горных пород и рудных месторождений Восточной Сибири. – М.: Наука. 1965. С. 97-126.

Одгэрэл Д., Антипин В.С. Абдар-Хошутулинская интрузивно-дайкиковая серия известково-щелочных, щелочных и редкометалльных гранитоидов Центральной Монголии // «Геология, поиски и разведка рудных месторождений». Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. 2009. С. 56-65.

Сырицо Л.Ф. Мезозойские интрузивные серии Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. Автореф. дис. докт. геол.-минер. наук. СПб., 1996. – 48 с.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ШИЛЬДЫРХЕЙСКОГО И ХОШТОГОЛЬСКОГО РАССЛОЕННЫХ МАССИВОВ, ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ

Бадмацыренова Р.А., Орсов Д.А.

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия, e-mail: brose@gin.bsnet.ru

Базитовый магматизм ордовикского этапа широко проявился в складчатых структурах Центральной Азии, при этом на одном и том же возрастном уровне и в одних и тех же районах фиксируются ультрабазит-базитовые и базитовые ассоциации разного формационного типа [Изох и др., 1998]. По периферии кембро-ордовикского аккреционно-коллизионного ансамбля распространены расслоенные низкотитанистые и низкощелочные ультрабазит-базитовые интрузии, которые по вещественным особенностям можно рассматривать как проявления надсубдукционного мантийного магматизма, сходного по своим геохимическим характеристикам с островодужными высокоглиноземистыми перидотит-троктолит-габбровыми ассоциациями.

Их отнесение к коллизионному этапу стало возможным только после изотопно-геохронологических исследований [Изох и др., 1998]. К этому типу относятся массивы: Запесвалихинский 487 ± 25 млн лет ($\epsilon Nd = +4.0 \pm 0.3$; СКВО = 1.2); Шильдырхейский 496 ± 28 млн лет ($\epsilon Nd = +2.0 \pm 0.2$; СКВО = 2.3); Тебинский (490 млн лет) [Изох и др., 1995], Мажалыкский (Ar-Ar датировка 484 ± 2 млн лет).

Шильдырхейский и Хоштогольский габброидные массивы расположены на восточных отрогах хр. Хамар-Дабан, по левобережью р. Удунга (притока р. Темник). Они приурочены к зоне разрывных нарушений субмеридионального направления (глубинный Боргой-Большереченский разлом, заложеной на границе байкальской архейской глыбы со складчатым обрамлением).

Вмещающими их породами являются доломитовые и известковистые мрамора, песчанистые доломиты, а также ортофиры и их туфы. Массивы прорываются сиенито-диоритами, образующими жильные тела субмеридионального направления (мощностью 0.5-2 м), и гранитами, образующими дайки и тела неправильной и линзообразной формы.

Шильдырхейский массив габброидов расположен в нижнем течении одноименной реки и образует тело округлой в плане формы, восточная часть которого отсечена от карбонатных пород прямолинейной зоной разрывного нарушения. Интрузия площадью около 20 кв. км занимает центральную часть мульдообразной синклинали, непосредственно контактируя с юга, запада и севера с карбонатными образованиями. По отношению к складчатой структуре ее можно рассматривать как полусогласное тело.

В Шильдырхейском массиве широко развиты полосчатые, атакситовые, трахитоидные текстуры габброидов, по которым устанавливается его кольцевое внутреннее строение. Все элементы стратификации имеют довольно крутое ($60-85^\circ$) падение к центру. Фациальные разновидности габброидов, располагаясь сравнительно узкими полосами, также подчеркивают указанную структуру массива.

В геологическом строении массива преобладают лейкократовые и мезократовые габбро и оливинсодержащие габбро. Они распространены на площади 15 кв. км. Для них характерно широкое проявление первично-магматических ориентированных текстур. большей частью они представлены трахитоидностью, выраженной в ориентировке удлиненно-таблитчатых кристаллов плагиоклаза и характерной для мезократовых и меланократовых разновидностей основных пород.

Полосчатые и атакситовые структуры развиты в лейкократовых габбро и чаще отмечаются в приконтактной полосе мощностью до 1 км в южной половине массива. Они проявляются в послыном чередовании темных и светлых линз и полос, сложенных в первом случае преимущественно пироксеном, во втором – плагиоклазом.

Оливиновые габбро и троктолиты отличаются визуально от габбро лишь коричневатым оттенком. В пределах массива они развиты значительно меньше и занимают общую площадь около 1.5-2.0 кв. км. Указанные породы слагают вытянутые, часто изогнутые согласно общей

структуре массива формы. Между нормальными габбро и оливиновыми существуют постепенные переходы.

Анортозиты слагают узкие полосы, подчиненные общей структуре массива, тяготеющие ближе к центральным его частям. Для них характерны массивная и трахитоидная текстуры. С вмещающими нормальными габбро имеют постепенные переходы.

Крупнозернистые и пегматоидные лейкократовые габбро развиты в виде прерывистых нешироких, до 200 м, полос вдоль контакта интрузии с карбонатными породами. На удалении от контакта они постепенно переходят в нормальные габбро.

Плагиоперидотиты развиты минимально среди габброидов Шильдырхейского интрузива. Как правило, они окружены троктолитами и оливиновыми габбро, с которыми имеют постепенные переходы. Мощность полос ультраосновных пород от нескольких метров до 20-30 м.

Хоштогольский массив габброидов расположен в бассейне р. Хоштогол и имеет форму близкую к изометричной, площадью 18 кв. км. Западный край массива имеет прямолинейную форму, интенсивно катаклазирован и примыкает к Удунгинской зоне разломов. Породы представлены аналогичными Шильдырхейскому массиву средне- и крупнозернистыми лейкократовыми и мезократовыми габбро, оливиновыми габбро лейкократового и мезократового облика, а также оливиновыми габброноритами. Все они в той или иной мере амфиболлизированы. На южной и восточной окраине массива наблюдаются небольшие оторочки мелкозернистых габбро. На участках, примыкающих к зоне разлома, габброиды интенсивно катаклазированы, карбонатизированы. Массив прорывает флишоидные образования.

Слабая обнаженность пород массива не позволила набрать достаточного количества замеров элементов залегания полосчатости для уверенной расшифровки его внутренней структуры. Но и имеющиеся замеры позволяют сделать вывод о полуоконцентрическом ее залегании с падением к центру массива под углами 50-80°, т.е. такие же, как и в Шильдырхейском массиве.

Средне- и крупнозернистые габбро преобладают в составе пород массива. Они характеризуются темно-серой, темно-зеленой окраской, массивной, реже полосчатой текстурой. Оливиновые габбро также широко развиты в составе массива. Они ассоциируют с оливиновыми габброноритами, которые развиты незначительно и расположены в восточной части массива, слагая узкие полосы. Анортозиты представляют собой серые массивные породы гипидиоморфной структуры. Все разновидности пород массива имеют постепенные переходы между собой, образуя в плане вытянутые тела.

Анализ имеющихся выборок для Шильдырхейского массива позволяет выявить ультрамафитовую, субультрамафитовую и мафитовую группы пород, а для Хоштогольского массива – субультрамафитовую и мафитовую. Ультрамафитовая группа пород объединяет плагиодуниты и плагиоперидотиты (плагиоверлиты). В субультрамафитовую входят мелановые разновидности троктолитов и оливиновых габбро. Анортозиты, габбро, габбронориты и троктолиты отнесены к мафитовой группе.

Особенности состава пород, а также широкие вариации содержаний глинозема, кальция и магния в породах расслоенной серии обусловлены фракционированием оливина, клинопироксена и плагиоклаза при кристаллизации высокоглиноземистого базальта в магматической камере. Характерной особенностью состава пород расслоенной серии массива являются небольшие изменения содержаний кремнезема и слабовыраженные явления скрытой расслоенности, которое объясняется, вероятно, низкой концентрацией SiO₂ в исходном расплаве.

Для расслоенной серии устанавливается основной тренд дифференциации, практически совпадающей с линией фракционирования плагиоклаза и оливина, причем наклон линий обусловлен составами кумулюсных минералов. Отклонение от линии фракционирования оливин–плагиоклаз наблюдается только в некоторых габбро. В этом случае изменчивость состава пород хорошо согласуется с фракционированием более кислого плагиоклаза и клинопироксена.

Близкие содержания элементов-примесей в массивах свидетельствуют о том, что расслоенные габброиды образовались в результате фракционирования базальтового расплава. Обращает на себя внимание одинаковое распределение РЗЭ: слабая обогащенность легкими РЗЭ, сильная положительная Eu-аномалия, свидетельствующая о фракционировании плагиоклаза,

плоское, или слабо обедненное содержание тяжелых РЗЭ по отношению к хондриту $C1 (Ce/Yb)_N$ отношение 1-3. Нормированное содержание РЗЭ при значительных вариациях не превышает 10 хондритовых значений.

По химическому составу породы массивов образуют ряд, отвечающий натровым высокомагнезиальным и высокоглиноземистым базитам крайне низкотитанистого, низкощелочного и низкофосфорного уклонов. Породы недосыщены кремнеземом, характеризуются низкой железистостью. Петрохимический тренд для всех пород однотипен и сводится к постепенному накоплению в них SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и щелочей в процессе формирования дифференциатов и уменьшению фемических компонентов (MgO , FeO , Fe_2O_3).

Единый петрохимический тренд, близость химического состава минералов и согласованность их вариаций свидетельствуют о генетической общности пород обоих плутонов. Вместе с тем, сравнивая породы массивов, видно, что основная часть пород Шильдырхейского массива в основном весьма низкощелочная, в меньшей мере умеренно низкощелочная, тогда, как породы Хоштогольского массива – умеренно низко-щелочные и умеренно щелочные. Это объясняется повышенным содержанием калия в породах Хоштогольского массива по сравнению с Шильдырхейским массивом. Вероятнее всего, увеличение калия по отношению к натрию происходило за счет того, что натрий извлекался из расплава флюидами [Маракушев, 1988]. Можно предположить, что породы Хоштогольского массива являются наиболее поздними дифференциатами некогда единого массива. Об этом свидетельствует наличие в Хоштогольском массиве оливиновых габброноритов, которые выделяются последними при формировании базит-гипербазитовых плутонов [Балыкин и др., 1986]. Содержание РЗЭ также говорит об этом, так как для пород нижней расслоенной серии характерно более низкое содержание РЗЭ относительно габброноритов из верхних частей разрезов [Изох и др., 1998].

Численное моделирование процесса кристаллизации рассчитанных вариантов исходных расплавов было проведено с применением программного комплекса «Comagmat-3.3». Судя по результатам модельных расчетов, исходные расплавы для верлит-пироксенит-троктолит-габбрового Шильдырхейского массива отвечали составу высокоглиноземистых пикробазальтов, кристаллизовавшихся в интервале давлений 6-3 кбар, температур – 1530-1120 °С и вариациях активности кислорода в пределах, задаваемых буферами от вюстит-магнетитового (WM) до кварц-фаялит-магнетитового (QFM).

В целом породам низкощелочных ультрамафит-мафитовых ассоциаций обоих массивов свойственны относительно низкие содержания редких и редкоземельных элементов, что согласуется с повышенной их магнезиальностью и низкой щелочностью. Судя по этим характеристикам, данные ассоциации формировались при высокой степени плавления деплетированных мантийных субстратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта ОНЗ РАН 2.1.

Литература

Балыкин П.А., Поляков Г.В., Богнибов В.И., Петрова Т.Е. Протерозойские ультрабазит-базитовые формации Байкало-Становой области. – Новосибирск: Наука, 1986. – 206 с.

Изох А.Э., Гибшер А.С., Владимиров А.Г., Токарев В.Н. Ордовикские габброидные ассоциации Горной Шории и Салаира и их геодинамическая интерпретация. – Новокузнецк, 1995, С. 200-202.

Изох А.Э., Поляков Г.В., Гибшер А.С., Балыкин П.А., Журавлев Д.З., Пархоменко В.А. Высокоглиноземистые расслоенные габброиды Центрально-Азиатского складчатого пояса (геохимические особенности, возраст и геодинамические условия формирования) // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. №11. С. 1565-1577.

Маракушев А.А. Петрогенезис. – М.: Недра, 1988. – 293с.

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ КВАРЦ-ТУРМАЛИНОВЫХ ШЛИРОВ В ГРАНИТАХ ПРИМОРСКОГО КОМПЛЕКСА (ЗАПАДНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Базарова Е.П., Савельева В.Б.

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: bazarova@crust.irk.ru

В настоящее время доказано, что бор, наряду с другими летучими компонентами, играет важную роль в процессах гранитообразования [Перетяжко, 2000 и др.] Главным минералом-концентратором бора в гранитах и гранитных пегматитах является турмалин, его присутствие в этих породах является показателем повышенной концентрации В в кислом расплаве. Однако турмалин, в общем случае, характерен только для пересыщенных глиноземом гранитов и обычно отсутствует в умеренно- и низкоглиноземистых гранитах, к каковым относятся, в частности, граниты рапакиви. Для последних важнейшей особенностью является обогащенность F, что находит отражение в генетической связи с рапакиви-гранитными комплексами топазовых грейзенов, малых интрузий литий-фтористых гранитов или даек онгонитов. Турмалин в породах рапакиви-гранитных комплексов отмечается редко, хотя, как показано Л.В.Таусоном с коллегами [Таусон и др., 1982], гранитам рапакиви и рапакивиподобным нередко присущи вышекларковые содержания бора.

В гранитах турмалин может встречаться в виде прожилков, зерен, жил, а также овальных обособлений, которые носят разные названия – шлиры, орбикулы, нодулы и пятна. Обособления кварц-турмалинового состава описываются в гранитах и осадочных породах Южной Африки, в гранитах, ассоциирующих с Sn-W минерализацией на юге Англии, в гранитах и аплитах Германии и Италии, в лейкогранитах Чехословакии, ассоциирующих с пегматитами и грейзенами, в порфиритовых биотитовых гранитах с Sn минерализацией в Малайзии и в Тасмании, а также в лейкогранитах батолита Сигул в Канаде. Шлиры являются индикаторами потенциального Sn оруденения, особенно если в их составе наблюдаются аномальные концентрации олова.

Нами кварц-турмалиновые обособления (шлиры) изучены в породах Трехголового массива, входящего в состав раннепротерозойского приморского комплекса рапакивиподобных гранитов. Постколлизийный приморский комплекс гранитов рапакиви входит в состав Южно-Сибирского магматического пояса и слагает хребет Приморский и южную часть Байкальского хребта в Иркутской области. Граниты прорывают породы сарминской серии раннего протерозоя и приурочены к границе Сибирского кратона и раннепалеозойского складчатого обрамления.

В составе приморского комплекса выделяются две интрузивные фазы, первая из которых представлена порфиридовидными роговообманково-биотитовыми и биотитовыми гранитами (рапакиви), крупнозернистыми и среднезернистыми биотитовыми гранитами и лейкократовыми гранитами с гранофировой структурой основной массы, а вторая – средне-мелкозернистыми биотитовыми гранитами, гранит-порфирами и аплитами. Породы комплекса представлены высококалиевыми ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}=0,4-0,8$) и высокожелезистыми ($\text{FeO}^*/(\text{FeO}^*+\text{MgO})>0,8$) преимущественно биотитовыми, менее распространенными биотит-амфиболовыми гранитоидами известково-щелочной серии. Граниты относятся к восстановленному типу и характеризуются отсутствием магнетита в породах главной фазы при устойчивости ильменита. Для наименее дифференцированных разновидностей (наиболее основных) комплекса характерны высокие содержания F, Ba, Pb, Zr, PЗЭ, Th, Zn, Cu, Sc, Sn и Be. Содержание В в отдельных разновидностях гранитов приморского комплекса по [Таусон и др., 1982] составляет, в среднем, от 22 до 35 г/т.

Трехголовый массив сложен преимущественно равномернозернистыми, реже слабо порфиридовидными биотитовыми лейкократовыми гранитами, в центральной части среднезернистыми до крупнозернистыми, а в краевой и апикальной частях мелкозернистыми гранитами и гранит-порфирами с вкрапленниками кварца. Граниты интродуцируют породы иликтинской свиты, метаморфизованные в условиях зеленосланцевой фации. По сравнению

с гранитами других массивов граниты Трехголового массива отличаются наиболее высокими кремнекислотностью, железистостью, высоким коэффициентом апаитности ($K_{ап} = 0.87$ и 0.89 для гранитов первой и второй фазы, соответственно) и содержаниями Rb (до 650 г/т), F (до 0,66%), Li (до 80 г/т), Sn (до 20 г/т), Cs (до 27 г/т), Th (до 110 г/т), Nb (до 35 г/т), Y (до 100 г/т). Для гранитов характерны очень низкие содержания Sr, Ba, пониженные Zr, наличие на спектрах РЗЭ глубокого Eu- минимума, что позволяет рассматривать их как продукты кристаллизации глубоко дифференцированного расплава. Геохимическими особенностями гранитов являются повышенные, относительно кларков для малокальциевых гранитов, содержания Sn, As, Ga, Pb, Th, U, Ni и Cu при пониженном Zn (табл. 1). С альбитизированными и грейзенизированными гранитами второй фазы связаны проявления редкометалльной (Sn, Nb, Y, Bi) минерализации.

Обособления кварц-турмалинового состава распространены в гранитах в верховьях р. Ср. Иликты. Величина шпиров достигает 10-12 см в длину и 5-8 см в поперечнике. Шпиры иногда окружены ореолом осветленной породы мощностью до 2 см. Центральная часть шпиров сложена кварцем и турмалином, иногда с флюоритом, тогда, как в краевой части, присутствуют альбит и реликты калиевого полевого шпата, замещаемого турмалином.

Исследование шпиров выполнено на сканирующем электронном микроскопе в ГИН СО РАН (аналитик С.В.Канакин). Турмалин представлен железистой разновидностью с отношением $Fe/(Fe+Mg)$ за редкими исключениями 0.95-1.0, содержанием CaO <0.3% и TiO_2 до 0.78%. Отмечается присутствие F в количестве 1.2-1.6%. Зональность выражена слабо и проявлена в росте от центра зерен к краям содержаний Na и Fe и снижении Al.

В виде редких зерен среди турмалина в кварц-турмалиновых шпирях отмечаются железистый мусковит ($FeO = 3.9-7.6\%$), а в виде включений в турмалине хлоритизированный биотит. Кроме перечисленных выше минералов, в шпирях обнаружены циркон, лимонит, ильменит, рутил, плагиоклаз, сидерит, бастнезит, монацит и ксенотим.

Флюорит встречается в виде ксеноморфных зерен среди кварца, развивается, подобно турмалину, по полевому шпату, образует включения и выполняет трещинки в турмалине. Ильменит и рутил в виде отдельных зерен и сростков друг с другом образуют включения в полевоом шпате и кварце. В шпирях наблюдалось замещение Nb- и Sn-содержащего рутила ($Nb_2O_5 = 5.4\%$, $SnO_2 = 0.75\%$) ильменитом ($MnO = 0.84\%$, $V_2O_5 = 0.68\%$). Во вмещающих гранитах в осветленной зоне на контакте со шпиром отмечены обратные взаимоотношения рутила и ильменита: здесь зерно ильменита замещается по краю рутилом. Лимонит и сидерит образуют вроски в зернах кварца.

Наиболее распространенными акцессорными минералами в составе шпиров являются циркон, фосфаты и фтор-карбонаты РЗЭ – монацит-(Ce), бастнезит-(Ce) и ксенотим-(Y).

Циркон встречается в виде включений в кварце и турмалине и характеризуется отношением $ZrO_2/HfO_2 = 32-39$. Нередко зерна циркона как в шпирях, так и в гранитах на контакте со шпирями имеют корродированную («изъеденную») форму, имеют низкие суммы оксидов в анализах; для этих зерен характерно также присутствие в анализах F. Проявленное также замещение циркона по краям ксенотимом указывает на неустойчивость циркона в водном богатом F и фосфором флюиде. Монацит-(Ce) встречается в кварц-турмалиновых шпирях в виде мелких включений в кварце вместе с цирконом. Бастнезит-(Ce) в основном находится в ассоциации с флюоритом, образуя в последнем мелкие включения; в свою очередь флюорит с бастнезитом могут образовывать включения в турмалине. Наблюдаются также мелкие включения бастнезита в кварце. Бастнезит содержит примеси Y_2O_3 до 2.7% и ThO_2 до 5.6%. Ксенотим-(Y) обнаружен в виде секущих прожилков в турмалине и каемок вокруг зерен циркона, т.е. является наиболее поздним редкоземельным минералом.

Граниты, содержащие мелкие обособления кварц-турмалинового состава, содержат повышенные количества Fe_2O_3 и MgO и пониженные оксидов щелочей, кальция и фосфора. Собственно кварц-турмалиновые шпиры по сравнению с вмещающими гранитами характеризуются высокими суммарными содержаниями оксидов железа при значительном преобладании окисного железа над закисным (табл.), низким содержанием оксидов щелочей

Химический состав гранитов и кварц-турмалиновых шлиров

Компоненты	1(12)	2 (2)	3 (3)	4 (5)	5 (4)
SiO ₂	78.42	78.49	75.95	77.18	76.70
TiO ₂	0.12	0.12	0.13	0.15	0.13
Al ₂ O ₃	10.65	10.38	10.91	11.15	11.31
Fe ₂ O ₃	0.19	2.49	5.38	0.29	2.25
FeO	1.60	1.67	2.04	1.68	1.42
MnO	<0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
MgO	0.12	0.16	0.23	0.10	0.14
CaO	0.39	0.22	0.25	0.39	0.19
Na ₂ O	2.59	1.81	0.79	2.77	2.18
K ₂ O	5.09	3.33	0.88	5.35	3.75
P ₂ O ₅	0.04	0.02	0.01	0.03	0.02
H ₂ O [*]	0.09	0.06	0.05	0.10	0.08
П.п.п.	0.57	0.36	0.38	0.57	0.39
B ₂ O ₃	-	1.21	2.63	-	1.06
F	0.20	0.19	0.47	0.18	0.23
-O ₂ (F)	0.08	0.08	0.20	0.08	0.10
Сумма		100.44	99.92	99.87	99.76
A/CNK	1.02	1.49	4.50	1.01	1.60
K _{arr}	0.92	0.63	0.20	0.93	0.68
K ₂ O/Na ₂ O	2.0	1.8	1.1	1.9	1.7
f	94	96	97	95	96
Fe ₂ O ₃ /FeO	0.12	1.5	2.6	0.17	1.6
Li	50	13	20	50	19
Rb	506	217	88	462	310
Cs	13	He об.	He об.	11	He об.
Sr	9	7.8	5.9	17	7.7
Ba	64	67	17	140	72
La	68	38	36	86	56
Ce	125	65	69	156	129
Nd	38	19	17	45	24
Y	43	26	30	37	31
Zr	136	130	120	154	160
Nb	22	13	7	20	14
Th	69	45	57	61	62
U	15	5	6	9	8
Mo	<3-5	≤3	10	<3	≤3
Ga	26	31	49	26	33
As	11	7	31	19	81
Sn	13	9	24	11	10
Pb	30	15	15	38	16
Zn	19	46	95	20	42
Be	1.1	2.1	3.7	1.2	8
Co	2.3	3.2	5.7	<2	3.6
Ni	9.3	17	15	9	11
Sc	3.4	6	12	3	5.3
V	3.5	4	4	4.4	5
Cu	15	24	29	14	22
Cl	107	110	130	124	138

1 – граниты среднезернистые и средне-крупнозернистые без турмалина, 2 – турмалинсодержащие граниты, 3 – кварц-турмалиновые шлиры, 4 – мелкозернистые граниты без турмалина, 5 – турмалинсодержащие мелкозернистые граниты. В скобках – число проб. Анализы выполнены в ИЗК СО РАН: Li, Rb, Cs – фотометрия пламени, Be – спектральный, остальные – рентгенофлуоресцентный. F = 100(Fe₂O₃+FeO)/(Fe₂O₃+FeO+MgO).

при практически неизменном, по сравнению с гранитами, содержании Al_2O_3 , и пониженным отношением K_2O/Na_2O . Для турмалинизированных гранитов и турмалиновых шлиров характерны также пониженные, по сравнению с гранитами, содержания Li , Rb , Cs , Sr , Ba , Pb , легких и средних РЗЭ, Nb , Y , Ta и U , но повышенные – Zn , Cu , As , Sn , Ga , Co , Ni , Sc , Mo и Be . По данным высокотемпературной газовой хроматографии в кварц-турмалиновых шлирах суммарное содержание флюидных компонентов (H_2O , CO_2 , CO и H_2) возрастает в среднем в 1.5 раза. Содержание B_2O_3 в кварц-турмалиновых шлирах составляет 2.39-2.97%, F – 0.30-0.74%.

На сегодняшний момент в литературе существует две точки зрения на механизм формирования кварц-турмалиновых шлиров. Шлиры рассматриваются, как результат постмагматического замещения, связанного с гидротермальным изменением закристаллизовавшихся гранитов, или же, как результат проявления жидкостной несмесимости в остаточных расплавах, обогащенных летучими компонентами [Trumbull et al., 2008]. Форма кварц-турмалиновых обособлений в Трехголовом массиве, их беспорядочное распределение в гранитах, приуроченность к апикальной части относительно малоглубинного массива, отсутствие связи с зонами катаклаза позволяют предполагать, что образование шлиров происходило по второму варианту. Умеренная глиноземистость расплава благоприятствовала накоплению бора вместе с другими летучими компонентами и щелочами в остаточном глубоко дифференцированном расплаве, из которого кристаллизовались граниты Трехголового массива. Это могло привести к обособлению среди алюмосиликатного расплава капель расплава, обогащенного водой, B , F , Na и Fe , обладавшего пониженной вязкостью и в силу этого способного просачиваться в апикальную часть массива сквозь частично закристаллизовавшийся алюмосиликатный расплав, что находит подтверждение в экспериментальных работах [Veksler, Thomas, 2002]. Присутствие в составе шлиров минералов, богатых водой, бором, фтором, фторкарбонатов и фосфатов показывают, что помимо воды, бора и фтора, в каплях обособившегося расплава накапливались и другие летучие компоненты, в частности, углекислота и фосфор. В апикальной части массива, по-видимому, происходило слипание капель и образование турмалина за счет ранее закристаллизовавшихся полевых шпатов. При этом геохимические особенности кварц-турмалиновых шлиров указывают на преимущественное концентрирование каплями богатого бором расплава по сравнению с алюмосиликатным расплавом халькофильных и сидерофильных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 10-05-00289-а.

Литература

Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е., Смирнов С.З. Борные кислоты в процессах пегматитового и гидротермального минералообразования: петрологические следствия открытия сассолина (H_3BO_3) во флюидных включениях // Петрология. 2008. Т. 8. № 3. С. 241-266.

Таусон Л.В., Петрова З.И., Собаченко В.Н., Левицкий В.И., Левковский Р.З., Дагелайская И.Н., Рехвиашвили О.И. Геохимический тип гранитов рапакиви // Доклады АН СССР. 1982. Т. 265. № 3. С. 721-726.

Trumbull R.B., Krienitz M.-S., Gottesmann B., Wiedenbeck M. Chemical and boron-isotope variations in tourmalines from an S-type granite and its source rocks: the Erongo granite and tourmalinites in the Damara Belt, Namibia // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2008. V. 155. P.1-18.

Veksler I.V., Thomas R. An experimental study of B-, P- and F-rich synthetic granite pegmatite at 0.1 and 0.2 Gpa // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2002. V. 143. P. 673-683.

ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РУДОГЕНЕЗА И РАЗВИТИЕ БИОСФЕРЫ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ МЕЖДУ МАНТИЙНЫМИ И КОРОВЫМИ СИСТЕМАМИ ЛИТОСФЕРЫ

Балашов Ю.А.

*Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты,
e-mail: balashov@geoksc.apatity.ru*

Проблема сопоставления распределения кислорода в породах и минералах коры и мантийной части литосферы возникла совсем недавно с появлением результатов измерения в составе редкоземельных элементов вариаций отношения четырех- и трехвалентного церия (Ce^{+4}/Ce^{+3}) в цирконах как геохимического буфера («CeB») [Балашов, Скублов, 2011; Balashov, Martynov, 2012] для коры и мантии. Однако, у петрологического буфера FMQ для мантийных пород [Ballhaus, 1993; Balashov, Martynov, 2012] максимальное значение $\Delta \log fO_2$ достигает + 4 или ~ 34 по буферу CeB [Balashov, Martynov, 2012], что существенно меньше, чем обнаруженные изменения в ряде цирконов из докембрийских и фанерозойских пород (табл. 1).

Таблица 1

Корреляция параметров геохимического (CeB) и петрологического (FMQ) буферов для летучести кислорода ($\Delta \log fO_2$) в мантийных и измененных вторичными процессами цирконах литосферы.

Ce^{+4}/Ce^{+3}	Lg: ($Ce^{+4}/^{+3}$)	Lg: (FMQ)	Регион, порода/циркон	№ пробы
506*		>> мантия.	Норвегия, сиенитовый пегматит	Zc-8-9
185*		>> мантия.	Норвегия, Не-сиенитовый пегматит	Zc-7-6
50*		>> мантия.	Норвегия, Не-сиенитовый пегматит	Zc-7-4
34.1*	1.52	+4	Китай, перидотит ксен.	Y974-25
16.1	1.2	+3	Якутия, хромитов. ксен.	Onekh-2B
9.9*	1.0	+2	Австралия, лампроит	Arg-2
5.71*	0.78	+1	Якутия, кимберлит	An 152-A
3.9*	0.6	0.0	Украина, долерит	023/86-26
2.47*	0.4	-1	Якутия, тр. Мир, кимберлит	Mir-core-1
1.83***	0.27	-2	Ю.Афр., Ноенипут, кимберлит	M32-3
1.1	0.0	-3	Ю.Африка, Монастери, кимберлит	MZ-05-1
0.49	-0.75	-4	Ю.Африка, Лемфане, кимберлит	M27-3
0.14	-1.25	-5	Ю.Африка, Као 1, кимберлит	M42(2)2
0.01	-1.95	-6	Ю.Африка, Дайка 170, кимберлит	M28(8)1

*измененные наложенными вторичными процессами цирконы мантии и коры.

*** пограничная зона между верхней и нижней частями мантийной литосферы в районах кимберлитового и лампроитового магматизма [Belousova et al., 2002; Belousova et al., 2006; Balashov, Martynov, 2012].

Как видно из табл.1, между нижней и верхней частями мантийной литосферы существует отчетливое различие по летучести кислорода, измеренное по геохимическому (Ce^{+4}/Ce^{+3}) = «CeB» и петрологическому (FMQ) буферам: преобладание восстановительных режимов генерации цирконов и пород в нижних частях разреза и окисленных в верхних [Ballhaus, 1993; Balashov, Martynov, 2012]

На рис. 1 суммирована информация по цирконам во всем интервале от хадея до фанерозоя для выявления зависимости летучести кислорода в геологическом времени.

Прежде всего, следует обратить внимание на факт почти полного совпадения диапазона вариаций отношения Ce^{+4}/Ce^{+3} в цирконах верхней части мантийной литосферы и цирконов из разнообразных типов пород коры (интервал от 34 до 2), включающих хадейские и

архейские детритовые цирконы Австралии [Belousova et al., 2002; Belousova et al., 2006], архейские тоналитовые и гранодиоритовые гнейсы Гренландии [Whitehouse, Kamber, 2002],

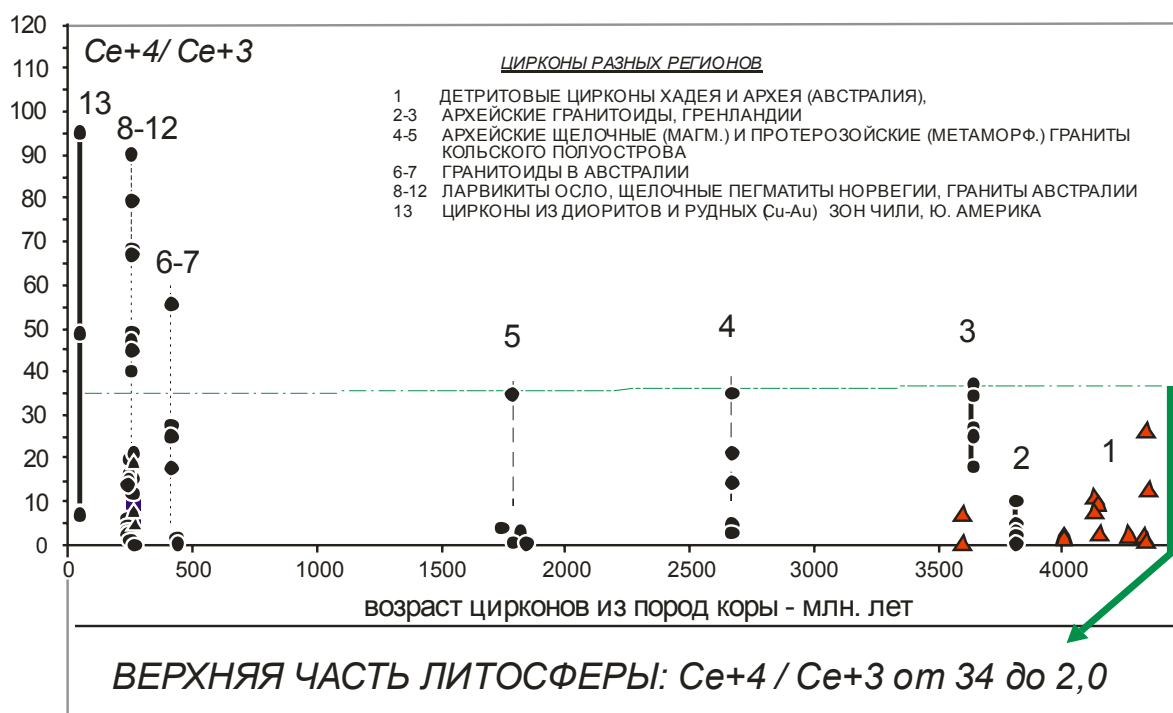


Рис. 1. Отношения Ce^{+4}/Ce^{+3} в цирконах из мантийной литосферы и коры

архейские щелочные граниты Кольского полуострова и их протерозойские метаморфические разновидности [Балашов, Скублов, 2011] и часть гранитоидов фанерозоя Австралии и Чили [Hoskin et al., 2000; Ballard et al., 2002; Belousova et al., 2002; Belousova et al., 2006; Balashov, Martynov, 2012]. Более того, новейшие данные по цирконам докембрия для ряда дунитов Урала относятся к уникально окисленным по уровню отношения Ce^{+4}/Ce^{+3} среди цирконов из мантийных пород литосферы. Таким образом, наблюдается аналогия в интенсивности окисленности цирконов на всем интервале времени геологического развития коры и мантии. Столь резкое увеличение отношения Ce^{+4}/Ce^{+3} регистрируется в гранитоидах Чили из зон вторичного их преобразования, сопровождавшегося появлением Cu-Au оруденения [Ballard et al., 2002]. Вместе с тем, ограниченность представленного корового материала не исключает вероятности для более глубокого развернутого анализа в будущем. Во всяком случае, следует обратить особое внимание на признаки окислительной среды в глубоком хадее и архее, что имеет прямое отношение к выяснению условий зарождения жизни на Земле, поскольку повышенная летучесть кислорода в детритовых цирконах отражает с большой вероятностью существование кислорода в гидросфере и атмосфере. Здесь уместно напомнить, что изотопный состав кислорода в хадейских и архейских детритовых цирконах варьирует от 15‰ до 5.4‰ $\delta^{18}O$ [Mojzsis et al., 2001; Peck et al., 2001], что указывает на взаимодействие цирконов с водой (гидротермальные процессы?). Знание режимов летучести кислорода, таким образом, приобретает важнейшее значение в связи с необходимостью расшифровки истории биогенной активизации на Земле. В последние годы это нашло отражение в двух схемах циклически-стадийной эволюции биосферы [Добрецов, 2005; Добрецов и др., 2007; Sorokhtin et al., 2010]. Обе схемы условные, они отражают представления авторов о возможной эволюции «кислородной атмосферы», но не подтверждаются геохронологическими данными, использование которых позволяют описать реальную картину кислородной летучести в хадее (рис. 1). Кроме того, для цирконов верхней части мантийной литосферы отмечается отчетливое формирование в окисленной обстановке. В перидотитах и их пороодообразующих минералах выявлена повышенная концентрация H_2O и OH^- , которая сохраняется до глубин 150-160 км при FMQ от -1.4 до -0.1 [Бабушкина и др.,

2009], что сопоставимо с уровнем Ce^{+4}/Ce^{+3} от 1.9 до 3.7. Громадный запас воды в верхних частях литосферы – источник выноса воды при наращивании массы океанов в геологическом времени – одновременно является условием для процессов окисления самих пород верхней части литосферы при повышенных значениях P-T параметров в литосфере. К этому следует добавить, что в современном элементном составе «солнечного ветра» [Canuto et al., 1983; Anders, Grevesse, 1989] постоянно присутствует большая концентрация кислорода.

Литература

Бабушкина М.С., Никитина Л.П., Гончаров А.Г., Пономарева Н.И. Вода в структуре минералов мантийных перидотитов: связь с термальными и окислительно-восстановительными условиями в верхней мантии // Записки Российского Минералогического Общества. 2009. Ч. СXXXVIII, №1. С. 3-19.

Балашов Ю.А., Скублов С.Г. Контрастность геохимии магматических и вторичных цирконов // Геохимия. 2011. № 6. С. 622-633.

Добрецов Н.Л. О ранних стадиях зарождения и эволюции жизни // Информационный Вестник ВОГиС. 2005. Т. 9, № 1. С. 43-54.

Добрецов Н.Л., Колчанов Н.А., Суслов В.В. Ранние этапы эволюции геосферы и биосферы // Материалы совещания «Фундаментальные проблемы геотектоники». 2007. Т. 1. С. 225-226.

Anders E., Grevesse N. Abundances of the elements: Meteoritic and solar // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V. 53. P. 197-214.

Balashov Yu.A., Martynov E.V. Correlation of oxygen fugacity in the mantle lithosphere between Ce^{+4}/Ce^{+3} relation of zircons and petrological buffer FMQ // Вестник МГТУ. 2012. Т. 15. № 2. С. 311-329.

Ballard J.R., Palin J.M., Campbell I.H. Relative oxidation state of magmas inferred from Ce(IV)/Ce(III) in zircon: application to porphyry copper deposits of northern Chile // Contrib. Mineral. Petrol. 2002. V. 144. P. 347-364.

Ballhaus C. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle // Contrib. Mineral. Petrol. 1993. V. 114. P. 331-348.

Belousova E.A., Griffin W.L. and O'Reilly S.Y. Zircon crystal morphology, trace element signatures and Hf isotope composition as a tool for petrogenetic modeling: examples from Eastern Australian granitoids // J. Petrology. 2006. V. 47, № 2. P. 329-353.

Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type // Contrib. Mineral. Petrol. 2002. V. 143. P. 602-622.

Canuto V.M., Levine J.S., Augustsson T.R., Imhoff C.L., Giampapa M.S. The young Sun and the atmosphere and photochemistry of the early Earth // Nature. 1983. V. 305. P. 281-286.

Hoskin P.W.O., Kinny P.D., Wyborn D., Chappell B.W. Identifying accessory mineral saturation during differentiation in Granitoid Magmas: an Integrated Approach // J. Petrology. 2000. V. 41. № 9. P. 1365-1396.

Mojzsis S.J., Harrison T.M., Pidgeon R.T. Oxygen-isotope evidens from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago // Nature. 2001. V. 409. P. 178-181.

Peck W.H., Valley J.W., Wilde S.A., Graham C.M. Oxygen isotope ratios and rare earth elements in 3,3 to 4,4 Ga zircons: Ion microprobe evidence for high $\delta^{18}O$ continental crust and oceans in the Early Archean // Geochim. Cosmochim. Acta, 2001. V. 65, № 22. P. 4215-4229.

Sorokhtin O.G., Chilingar G.V., Sorokhtin N.O. Theory of development of the Earth // Moskou-Izevsk. 2010. P. 1-751.

Whitehouse M.J., Kamber B.S. On the over abundance of light rare earth elements in terrestrial zircons and its Earth's earliest magmatic differentiation // Earth and Planet. Sci. Letters. 2002. V. 204. P. 333-346.

МЕЛАНОКРАТОВЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ПОЗДНЕПАЛЕОЗОЙСКИХ ГРАНИТОИДАХ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Бурмакина Г.Н., Цыганков А.А., Хромов А.А.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: gerka_85@mail.ru

Гранитоиды часто содержат в себе разнообразные включения пород иного состава, которые долгое время рассматривались как ксеногенные образования – фрагменты вмещающих пород, захваченные в процессе подъема магмы или непосредственно на месте ее кристаллизации. Позже выяснилось, что наряду с «настоящими» ксенолитами, гранитоиды часто содержат включения магматического происхождения, захваченные салической магмой в жидком состоянии. Состав таких включений варьирует широко – от базальтового (габброидного) до монцонитового и диоритового. В зарубежной литературе подобные образования, независимо от состава, получили названия mafic microgranular enclaves (ММЕ) и стали рассматриваться в качестве свидетельства механического (mingling) смешения контрастных по составу магм. Характерной особенностью включений является интенсивная гибридикация, стирающая их морфологические и, в значительной мере, минералогическо-геохимические признаки. Вместе с тем, расшифровка природы меланократовых включений имеет важные следствия, поскольку, в зависимости от происхождения, они (включения) несут совершенно разную петрогенетическую информацию, проливающую свет на различные аспекты формирования гранитоидов.

Интереснейшим объектом для изучения меланократовых включений является Улекчинский гранитоидный массив, в котором наблюдаются включения различных генетических типов. Массив расположен в левобережье р. Джида (южный склон хр. Малый Хамар-Дабан), занимает площадь не менее 13 тыс. км² [Дистанова, 1979], имеет изометричную форму и представлен двумя интрузивными фазами. Первая фаза включает порфировидные кварцевые сиениты, монцониты и амфиболовые сиениты. Эти породы имеют сходный минералогический состав и отличаются в основном количественными соотношениями породообразующих минералов. Наибольшим распространением пользуются сиениты, представляющие собой серые среднезернистые, иногда порфировидные (Kfs) породы, сложенные плагиоклазом, щелочным полевым шпатом, амфиболом, биотитом и клинопироксеном. Ко второй фазе относят граносиениты, среднезернистые лейкократовые, иногда порфировидные (Kfs) граниты, состоящие из щелочного полевого шпата (35 об. %), плагиоклаза (45 об. %), кварца (15 об. %), биотита (2 об. %) и единичных зерен амфибола. На долю аксессуарных минералов – магнетит, титанит, апатит, циркон – приходится от 1 до 3-4 об. %. Породы массивные крупно-среднезернистые с гипидиоморфнозернистой микроструктурой. Гранитоиды массива прорваны небольшими штоками и дайками щелочных гранитов.

Ранее [Литвиновский и др., 1999] был определен Rb-Sr изотопный возраст гранитов Улекчинского массива (298-292 млн лет, $I_{sr} = 0.705$). Массив является наиболее типичным представителем гранитоидов зазинского комплекса [Цыганков и др., 2010] в Юго-Западном Забайкалье.

Нами U-Pb изотопный возраст определен по 10 точкам, при этом в четырех из них полученные значения оказались явно занижены, по-видимому за счет потери радиогенного Pb. В итоге, средний возраст, рассчитанный по 6 точкам, составил 300.3 ± 3.8 млн лет, $MSWD = 3.19$ [Цыганков и др., в печати], что очень хорошо совпадает с предшествующими Rb-Sr определениями. Цирконы для изотопного анализа отобраны из пробы (09-106), представляющей собой среднезернистый биотитовый лейкогранит (75.8 мас. % SiO₂), содержание темноцветных минералов (Bt) в котором не превышает 1.5 об. %.

Датирование цирконов и определение концентраций элементов-примесей было выполнено в центре SUMAC Стэнфордского университета и Геологической службы США на ионном мультиколлекторном микрозонде SHRIMP-RG по методике, описанной на сайте

<http://shrimprg.stanford.edu>. Предварительное изучение в режиме отраженных электронов и получение катодолюминесцентных изображений выполнено там же на сканирующем электронном микроскопе Jeol 5600.

Улекчинский массив характеризуется большим количеством меланократовых включений, чаще всего встречающихся в кварцевых сиенитах первой фазы. В лейкогранитах второй фазы включения встречаются эпизодически. В отличие от изученного ранее Бургасского кварцевосиенитового плутона (хр. Улан-Бургасы) [Бурмакина, 2011], включения распространены не повсеместно. Обычно это одиночные включения, встречающиеся через сотни метров дуг от друга. Однако на отдельных участках количество включений возрастает на 2-3 порядка, а размеры таких участков составляют первые сотни метров в поперечнике. В предельном случае включения концентрируются в «рои», где на их долю приходится от 10-15 до более, чем 50% от общего объема породы. Поперечные размеры таких скоплений достигают 3-4 м. Еще одной особенностью Улекчинского массива является присутствие включений явно разного генезиса, когда наряду с явно магматическими, присутствуют ксенолиты метаморфических образований. Аналогичного состава метаморфитами могут быть сложены достаточно крупные «останцы» размером во многие десятки метров. Подобного типа породы развиты в обрамлении массива, где они выделяются в качестве астайской свиты протерозойского возраста. Кроме того, необходимо отметить разную степень преобразования пород, особенно в «роях», где некоторые включения превращены в «теневые ксенолиты».

Размер включений, независимо от происхождения и состава, варьирует широко – от первых сантиметров до 20-30 см в поперечнике. Форма включений чаще всего округлая (сферическая), удлиненная, эллипсоидальная, иногда встречаются «угловатые» включения с закругленными углами. В некоторых случаях включения окружены лейкократовой или, наоборот, меланократовой каймой мощностью 0.5-1 см, по-видимому, реакционного происхождения, однако в подавляющем большинстве случаев никаких изменений состава и текстурно-структурных особенностей в краевых частях включений или во вмещающих породах не наблюдается. Контакты включений с вмещающими гранитоидами, как правило, резкие, за исключением т.н. теневых ксенолитов.

Петрографически включения из Улекчинского массива можно разделить на две группы: 1) средне-мелкозернистые полнокристаллические амфибол-биотит-полевошпатовые породы с гипидиоморфнозернистой микроструктурой, часто порфирированные (Pl, Kfs); 2) тонкополосчатые биотитовые и амфибол-биотитовые гнейсы, иногда скарноиды. Для первых можно предположить магматическое происхождение, метаморфогенный генезис включений второй группы сомнений не вызывает.

Состав пород Улекчинского массива варьирует, как отмечалось, от субщелочных диоритов, монцодиоритов и монцонитов до лейкократовых гранитов, охватывая диапазон кремнекислотности от 53.3 до 76.8 мас. % SiO_2 , при щелочности, соответствующей субщелочному полю на TAS диаграмме. Меланократовые включения первого типа перекрывают значительную часть этого диапазона (54-62 % SiO_2). Породы второй фазы имеют существенно гранитный состав – 67.4-76.8 % SiO_2 , при этом лейкограниты с кремнекислотностью 73-76 мас. % являются наиболее типичными разновидностями не только собственно Улекчинского массива, но и в целом зазинского комплекса. Данных о химическом составе пород первой фазы мало. Имеющиеся определения распадаются на два отдельных поля, по составу отвечающих сиенитам и щелочным кварцевым сиенитам.

На диаграммах соотношения породообразующих оксидов с кремнеземом породы массива образуют линейные тренды, характерные для продуктов дифференциации единого магматического расплава. Вместе с тем, каждая из двух интрузивных фаз на диаграммах образует дискретные поля, различающиеся как по содержанию SiO_2 , так и по концентрациям всех остальных породообразующих оксидов. По содержанию SiO_2 меланократовые включения (первой группы) перекрываются с сиенитами первой фазы, резко отличаясь от

последних пониженными концентрациями Sr, Ba, Y, отчасти CaO и Nb, более высокой глиноземистостью, калиевой щелочностью и содержанием Rb.

Данные REE получены только по включениям первого типа. Распределение REE характеризуется резкой дифференцированностью спектра с обогащением пород LREE. Величина $La/Yb_{(n)}$ отношения, в среднем, составляет 19.5 при $\sum REE$, равной 198 г/т, и величине Eu аномалии ($Eu^* = Eu/Eu^*$) равной 0.75.

Таким образом, морфология включений, характер их распространения в массиве, петрографические особенности и геохимические характеристики указывают на сходство с детально изученными мафическими включениями из кварцевых сиенитов Бургасского массива, имеющего близкий изотопный возраст (287 Ma [Цыганков и др., 2010]). Последние содержат, в среднем, 170-180 г/т $\sum REE$, характеризуются умеренным обогащением LREE относительно тяжелых лантаноидов ($La/Yb_{(n)} = 17.4$), наличием отрицательной европиевой аномалии ($Eu^* = 0.78$) [Бурмакина, Цыганков, 2010]. Такое сходство мафических включений из разных массивов вряд ли случайно. Учитывая весьма близкий возраст рассматриваемых плутонов, можно предположить, что исходный состав расплавов и условия образования включений были сходными.

Исходный состав ММЕ из Бургасского массива [Бурмакина, Цыганков, 2010] был щелочнобазальтовым, причем, исходя из геохронологических данных и геологического положения массивов, есть все основания считать, что это были базальты внутриплитного типа. Это предположение подтверждается анализом мультиэлементных диаграмм, построенных для средних составов включений обоих массивов, нормированных по примитивной мантии [Palme, O'Neill, 2003], в сравнении со средним составом OIB и Na кайнозойских базальтов континентов [Farmer, 2003]. В целом породы включений сходны с континентальными базальтами – это выражено в обогащенности их LILE элементами относительно HFSE, при более высоких концентрациях LILE во включениях Улекчинского массива. Кроме того, все ММЕ, имеют резкий Nb минимум и максимум по Pb, что вероятно связано с «водонасыщенным» плавлением мантийного источника и интенсивной коровой контаминацией исходного расплава.

Сходство включений Бургасского и Улекчинского массивов позволяет предполагать, что меланократовые включения Улекчинского гранитоидного плутона также, как и Бургасского, имеют магматическое происхождения и образовались в результате диспергирования гибридизированного базитового расплава. Это предположение хорошо согласуется с изотопным составом гранитов и кварцевых сиенитов Улекчинского массива, имеющих пониженную величину Isr (0.705) и слабо положительные значения $\epsilon Nd = 0.63 \div 1.33$, что указывает на значительную долю мантийного мафического компонента в составе этих пород.

Таким образом, из приведенных выше данных можно сделать следующие выводы.

1) На основании петрографических и геохимических данных в гранитоидах Улекчинского массива выделяются два генетических типа меланократовых включений: а) исходно базальтоидные амфибол–биотит–плагиоклазовые включения, представляющие собой продукт смешения магм; б) ксенолиты вмещающих пород (раннедокембрийских гнейсов).

2) Включения в массиве распространены крайне неравномерно, первый тип значительно преобладает и наиболее характерен для кварцевых сиенитов первой интрузивной фазы.

3) Полученные предварительные данные по мафическим включениям в гранитоидах Улекчинского плутона подтверждают ранее высказанное предположение [Litvinovsky et al., 2011] о синхронности мантийного и корового магматизма при формировании гранитоидных плутонов заинского интрузивного комплекса.

Работа выполнена при поддержке Партнерского интеграционного проекта СО РАН № 17, гранта Лаврентьевского конкурса СО РАН.

Литература

Бурмакина Г.Н. Свидетельства участия мантийных магм в формировании гранитоидов Западного Забайкалья // Всероссийская молодежная конференция «Геология Западного Забайкалья», Улан-Удэ, 2011. С. 11-12.

Бурмакина Г.Н., Цыганков А.А. Свидетельства смешения контрастных магм (комбинированные дайки и меланократовые включения, Западное Забайкалье) / «Магматизм и метаморфизм в истории Земли». Материалы конф., т.1, Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, 2010, С. 90-91.

Дистанова А.Н. Позднепалеозойские гранитоидные интрузии Западной части Джидинской зоны (Западное Забайкалье) / Гранитоидные комплексы Сибири. – Новосибирск: Наука, 1979. С. 3-23.

Литвиновский Б.А., Посохов В.Ф., Занвилевич А.Н. Новые Rb-Sr данные о возрасти позднепалеозойских гранитоидов Западного Забайкалья // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 5. С. 694-702.

Цыганков А.А., Литвиновский Б.А., Джань Б.М., Рейков М., Лю Д.И., Ларионов А.Н., Пресняков С.Л., Лепехина Е.Н., Сергеев С.А. Последовательность магматических событий на позднепалеозойском этапе магматизма Забайкалья (результаты U-Pb изотопного датирования) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1249-1276.

Farmer G.L. Continental basaltic rocks // Treatise on Geochemistry. 2003. V. 3. P. 85-121.

Litvinovsky B.A., Tsygankov A.A., Jahn B.M., Katzir Y., Be'eri-Shlevin Y. Origin and evolution of overlapping calc-alkaline and alkline magmas: The Late Paleozoic post-collisional province Transbaikalia // Lithos. 2011. V. 125. P. 845-874

Palme H., O'Neill H. St. C. Cosmochemical Estimates of mantle Composition // Treatise on Geochemistry. 2003. V. 2. P. 1-38.

ГЕОХИМИЯ Fe-Ti ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ЛЕЙКОГРАНИТОВ А-ТИПА СТРЕЛКОВСКОГО МАССИВА, ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ

Веялко И.В., Верниковская А.Е.

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: veyalkoiv@yandex.ru*

Лейкограниты глушихинского комплекса Енисейского кряжа формировались 750–720 млн. лет назад на постколлизиионном этапе эволюции орогена [Верниковский и др., 2002]. Геохимия и минералогия этих пород показана в ряде работ [Даценко, 1984; Верниковская и др., 2003 и др.]. На заключительной стадии образовались наиболее дифференцированные разности этого комплекса – лейкограниты Стрелковского массива. В этих породах отмечаются неоднородности в виде присутствия мелкозернистых лейкогранитов шлировых образований. Лейкограниты этого массива имеют высокие концентрации SiO₂ (72.97–75.91 мас.%), K₂O (5.57-6.59 мас.%), FeO_{общ.} (1.78-2.87 мас.%), а также значения суммы Na₂O+K₂O (7.40-8.69 мас.%) и отношения K₂O/Na₂O (2-5.1). В них выявлены умеренные содержания Al₂O₃ (12.3-13.88 мас.%) и небольшие CaO (0.37-1.1 мас.%), MgO (0.1-0.43 мас.%), TiO₂ (0.18-0.38 мас.%) и P₂O₅ (0.07-0.14 мас.%). Эти лейкограниты относятся к породам щелочно-известковой и известково-щелочной интрузивных серий, являются слабо пералюминиевыми (значение индекса A/CNK варьирует от 1.04 до 1.25). Они имеют высокие значения отношений FeO_{общ.}/FeO_{общ.}+MgO (0.83-0.95) и FeO_{общ.}/MgO (до 67), что позволяет отнести их к лейкогранитам А-типа, согласно классификации [Frost et al., 2001]. На геохимических диаграммах FeO_{общ.}/FeO_{общ.}+MgO – Al₂O₃ и FeO_{общ.}/FeO_{общ.}+MgO – Al₂O₃/(K₂O/Na₂O)

большинство исследуемых пород попадает в поле окисленных гранитов А-типа, согласно классификации [Dall'Agnol, Oliveira, 2007]. Последнее является отражением их минералогических особенностей, присутствием в лейкогранитах двух Fe-Ti оксидных минералов – ильменита и магнетита. Этим они отличаются от гранитов, характерных для внутриплитной обстановки, принадлежащих к ильменитовой серии и относящихся к восстановленному А-типу, и по некоторым геохимическим аспектам близки с островодужными гранитами I-типа, относящихся к магнетитовой серии, сформированными в окислительных условиях.

Исследовался химический состав магнетитов и ильменитов из лейкогранитов шлировых образований и пород контактовых зон – катаклазированных лейкогранитов и роговиков. Магнетит из лейкогранитов шлировых образований образует как зерна октаэдрической формы размером до 0.1-0.2 мм, так и мелкие включения (< 0.1 мм) в силикатных минералах. В отдельных зернах магнетита присутствуют вторичные минералы – маггемит, гематит. В химическом составе магнетита преобладает $\text{FeO}_{\text{общ}}$ (86.30-93.07 мас. %), а при пересчете на формульные единицы – Fe^{3+} (до 1.99 ф.е.) > Fe^{2+} (0.93–до 1.09 ф.е.). Кроме того, в нем отмечены небольшие содержания MnO (до 2.17 мас. %), MgO (до 3.30 мас. %), TiO_2 (до 3.48 мас. %), Al_2O_3 (до 3.01 мас. %), Cr_2O_3 (до 0.62 мас. %), V_2O_5 (до 0.56 мас. %). В катаклазированных лейкогранитах эндоконтактовой зоны размер зерен увеличивается до 0.3 мм. Они имеют октаэдрическую форму и частично замещены маггемитом, гематитом. По сравнению с лейкогранитами центральных участков массива в них возрастают значения отношения $\text{FeO}_{\text{общ}}/\text{MgO}$. Магнетит из роговиков экзоконтактовой зоны образует зерна октаэдрической формы размером до 0.2 мм. Значения $\text{FeO}_{\text{общ}}/\text{MgO}$ в них близки с магнетитами из катаклазированных лейкогранитов эндоконтактовой зоны.

Ильменит широко распространен в лейкогранитах Стрелковского массива. Этот минерал образует как отдельные зерна неправильной или удлинённой формы размером до 0.2 мм, так и сростки с магнетитом. По его краям нередко развивается лейкоксен. Помимо повышенных содержаний TiO_2 (51.29–53.52 мас. %) и $\text{FeO}_{\text{общ}}$ (40.76–48.42 мас. %) в ильмените установлены примеси MnO (до 5.80 мас. %) и Cr_2O_3 (до 0.51 мас. %).

Проведенные исследования доказывают присутствие в лейкогранитах А-типа Стрелковского массива двух акцессорных Fe-Ti оксидных минералов, ильменита и магнетита. Формирование этих лейкогранитов могло происходить при смешении магм континентального корового и мантийного магматических источников. Лейкограниты шлировых образований этого массива являются реликтовыми продуктами дифференцированной гранитной магмы I-типа.

Литература

Верниковский В.А., Верниковская А.Е., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Ковач В.П. Постколлизийный гранитоидный магматизм Заангарья Енисейского кряжа: событие в интервале 750–720 млн. лет // Доклады Академии наук. 2002. Т. 384. № 2. С. 221-226.

Даценко В.М. Гранитоидный магматизм юго-западного обрамления Сибирской платформы. – Новосибирск: Наука, 1984. – 120 с.

Верниковская А.Е., Верниковский В.А., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Ковач В.П., Травин А.В., Палесский С.В., Яковлева С.З., Федосеенко А.М., Яснев А.М. Неопротерозойские постколлизийные гранитоиды глушихинского комплекса Енисейского кряжа // Петрология. 2003. Т. 11. № 1. С. 54-68.

Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. A geochemical classification for granitic rocks // Journal of Petrology. 2001. V. 42. № 11. P. 2033-2048.

Dall'Agnol R., Oliveira D.C. Oxidized, magnetite-series, rapakivi-type granites of Carajás, Brazil: implications for classification and petrogenesis of A-type granites // Lithos. 2007. V. 93. P. 215-233.

УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ МИОЦЕН-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД СРЕДИННОГО ХРЕБТА КАМЧАТКИ ПО МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Анна Волынец¹, Gerhard Woerner², Andreas Kronz², Георгий Пономарев¹

¹*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский
e-mail: a.volynets@gmail.com*

²*Geowissenschaftliches Zentrum, Georg-August-Universitaet Goettingen, Germany,
e-mail: gwoerner@gwdg.de*

Срединный хребет Камчатки, по мнению большинства исследователей, представляет собой тыловую зону современной островодужной системы Камчатки [Авдейко и др., 2002; Churikova et al., 2001 и многие другие]. Сейсмофокальная зона Бенъофа на юге хребта (под вулканом Хангар) расположена на глубине 350 км; далее на север по геофизическим данным она не прослеживается [Gorbatov et al., 1997]. Современный вулканизм на Камчатке, развитие которого связывается с погружением Тихоокеанской плиты, сосредоточен главным образом в Восточном вулканическом поясе и в Центральной Камчатской депрессии и заканчивается на широте вулкана Шивелуч; вулканические продукты этих зон обладают типично-островодужными геохимическими признаками [Volynets, 1994; Churikova et al., 2001 и многие другие]. Однако недавние геохронологические исследования показали наличие голоценовой вулканической активности в Срединном хребте вплоть до 180 км к север-северо-западу от Шивелуча [Певзнер, 2006]. Более того, последними геохронологическими работами было показано, что широкое распространение основных пород, связанных с проявлениями позднечетвертичного моногенного вулканизма, более характерно для северной части Срединного хребта, чем для южной [Певзнер, 2006; Dirksen et al., 2004 и др.]. В работе [Volynets et al., 2010] детально изучены породы Срединного хребта по продольному профилю с юга на север (длиной более 200 км) и опубликованы данные по содержанию в них главных петрогенных и микроэлементов, изотопному составу стронция, неодима, свинца и изотопным определениям возраста платобазальтов. Авторы считают, что миоцен-плиоценовые платобазальты Срединного хребта, характеризующиеся типично-островодужным распределением микроэлементов, были образованы в процессе субдукции Тихоокеанской плиты (когда Срединный хребет представлял собой фронтальную часть зоны субдукции) в результате высоких степеней флюид-индуцированного плавления (степень плавления более 20%, количество флюида – 1.5-4%). Четвертичные породы стратовулканов и моногенных лавовых полей с гибридным типом распределения микроэлементов (сочетающим в себе обогащение всеми HFSE и повышенные значения отношений флюид-мобильных элементов к неподвижным во флюиде элементам) образовались в результате более низких степеней преимущественно декомпрессионного плавления (8-10%) с меньшим участием флюидного компонента (<2%) в условиях тыловой части зоны субдукции. В таком случае, следует ожидать четких различий в температурах магм в этих принципиально различных режимах плавления: более высокие температуры должны быть обнаружены при декомпрессионном плавлении, и более низкие – при флюид-индуцированном. Для проверки этой гипотезы нами начата работа по изучению составов минеральных парагенезисов в вулканических породах обеих возрастных групп и расчету температуры магмы и давления при кристаллизации. В исследование вошло более 500 анализов оливинов (Ol), около 300 анализов клинопироксенов (Cpx) и ортопироксенов (Opx) и порядка 170 парагенезисов оливин-шпинелей (Ol-Sp).

Состав оливинов в изученных образцах представлен форстеритом (Fo) и варьирует от Fo₆₅ до 87 в миоцен-плиоценовых платобазальтах (за исключением одного образца базальтов хребта Крюки, где оливинов обнаружено мало, и все они существенно железистые по составу – Fo₅₀₋₅₉) и от Fo₆₀ до 85 в моногенных конусах; во всех породах, кроме хр.Крюки, преобладают оливины состава Fo₇₅₋₈₀. Твердофазные включения шпинели (Sp) в

оливинах имеют весьма разнообразный состав: от высокоглиноземистой магнезиальной шпинели в оливине обр. 406-1 (Кекукнайский р-н моногенного вулканизма) до герцинита и магнетита (преимущественно в породах плато). Преобладают составы промежуточные между хромитом, герцинитом и магнезиально-глиноземистой шпинелью. Наиболее магнезиальные разности шпинелей встречены в породах Двухъюрточного плато, Кекукнайского и Седанкинского районов моногенного вулканизма, причем шпинели в оливинах базальтов из последних двух районов содержат также значительные количества глинозема (до 52 вес.%, в среднем более 25 вес.%). Все измеренные парагенезисы Ol-Sp находятся вне поля мантийных составов [Arai, 1994] и отражают состав расплавов, претерпевших некоторую эволюцию. Хотя практически все вкрапленники оливина содержат твердофазные включения шпинели, оказалось, что почти все они были переуравновешены в процессе остывания магмы; условно-равновесные составы найдены только в двух образцах: раннеголоценового моногенного конуса из Седанкинского района (обр. АВ0262) и дайки в западной части долины Гольцовых озер (Кекукнайский р-н моногенного вулканизма, обр. 406-1). По составу этих условно-равновесных Ol-Sp парагенезисов и валовому составу исходных образцов базальтов были рассчитаны условия равновесия парагенезисов с расплавом, соответствующим валовому составу породы (такое допущение правомерно в том случае, если изменения состава расплава в ходе извержения были несущественны, и является вполне адекватным при изучении моногенных конусов с основными продуктами извержения) для «сухих» условий (по термометрам и барометрам [Пономарев и Пузанков, 2012]). Эти оценки составили $1292 \pm 30^\circ\text{C}$ и 1.3 ± 1.8 кБар для обр. АВ0262 и $1280 \pm 30^\circ\text{C}$ и 6.5 ± 1.8 кБар для обр. 406-1.

Пироксены во всех образцах представлены преимущественно авгитом и салитом, в платобазальтах р. Правой Озерной отчасти также диопсидом. Кроме того, в моногенных конусах р. Правая Озерная присутствуют ортопироксены, отвечающие по составу бронзиту и гиперстену, а клинопироксены в образце АВ0221 голоценового моногенного лавового потока из Седанкинского района существенно обогащены кальцием, смещаясь на диаграмме составов в направлении поля волластонита. Бронзит и гиперстен также обнаружены в составе андезибазальтов Двухъюрточного плато, а в базальтах хребта Крюки найдены магнезиальные и промежуточные пижониты. К сожалению, большинство изученных нами на настоящий момент двупироксеновых парагенезисов оказалось неравновесно. Равновесные пары были найдены только среди микролитов основной массы нескольких образцов, что сужает область оценок температуры и давления при кристаллизации до финальных стадий эволюции магмы, фактически до момента извержения. Давления и температуры, посчитанные на основе Сrx-Orx равновесия [Putirka, 2008] составили для пород плато р. Правая Озерная (возраст 3 млн лет): $1150-1218 \pm 60^\circ\text{C}$ и $3.3-7.7 \pm 2.8$ кБар; плейстоценовых моногенных конусов реки Правая Озерная: $1058-1173 \pm 60^\circ\text{C}$ и $1.7-7.1 \pm 2.8$ кБар; Двухъюрточного плато (3 млн лет): $973-1025 \pm 60^\circ\text{C}$ и $2.8-5.9 \pm 2.8$ кБар. Более высокие $T_{\text{равн}}$ для пород плато Правой Озерной связаны с высоким $\text{Mg\#}_{\text{Сrx}}$ (74-85 в плато против 63-76 в конусах, что соответствует и большей магнезиальности пород плато по валовому составу).

Кроме того, удалось рассчитать Р и Т равновесия Сrx-расплав [Putirka, 2008] (за состав расплава был условно принят валовый состав породы, равновесный с Сrx, так как все измеренные интерстициальные стекла и природно-закаленные включения оказались неравновесными с вкрапленниками и микролитами) для Двухъюрточного плато: $1141 \pm 42^\circ\text{C}$; 5.5 ± 2.2 кБар и хребта Крюки (5 млн лет): $1090-1116 \pm 42^\circ\text{C}$; $2.1-3.8 \pm 2.2$ кБар.

Температуры равновесия Ol-расплав (за состав расплава принят валовый состав породы, см. выше), рассчитанные по геотермометру [Putirka, 2008], коррелируются с магнезиальностью Ol и породы, и являются максимальными в породах плато р. Правая Озерная ($1287 \pm 43^\circ\text{C}$) и дайки Гольцовых озер ($1248 \pm 43^\circ\text{C}$), что дает максимальную потенциальную температуру мантии 1429 и 1386°C , соответственно.

В целом, имеющихся на настоящий момент данных по оценкам условий кристаллизации минеральных парагенезисов недостаточно для того, чтобы сделать выводы о

разнице в температуре мантии и Р-Т условиях кристаллизации магм в миоцен-плиоценовое и четвертичное время, так как для адекватных заключений подобного рода необходимо иметь оценки, сделанные одним и тем же методом для пород разного возраста, что на настоящий момент не представляется возможным ввиду отсутствия одинаковых равновесных минеральных пар; ведется дальнейшая работа в данном направлении.

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН 12-III-A-08-165, DAAD A/04/00138, DAAD A/10/08073, РИ-112/001/610 «Ведущие научные школы», РФФИ № 10-05-01122-а.

Литература

Авдейко Г.П., Попруженко С.В., Палуева А.А. Тектоническое развитие и вулканотектоническое районирование Курило-Камчатской островодужной системы // Геотектоника. 2002. № 4. С. 64-80.

Певзнер М.М. Голоценовый вулканизм Северной Камчатки: пространственно-временной аспект // Доклады Академии наук. 2006. Т. 409. № 5. С. 648-651.

Пономарев Г.П., Пузанков М.Ю. Распределение порообразующих элементов в системе основной-ультраосновной расплав-шпинель, оливин, ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз по экспериментальным данным. – М.: Пробел-2000. 2012. – 664 с.

Arai S. Characterization of spinel peridotites by olivine-spinel compositional relationships: review and interpretation // Chemical Geology. 1994. V. 113. P. 191-204.

Churikova T., Dorendorf F., Woerner G. Sources and fluids in the mantle wedge below Kamchatka, evidence from across-arc geochemical variation // Journal of Petrology. 2001. V. 42 (8). P. 1567-1593.

Gorbatov A., Kostoglodov V., Suarez G. Seismicity and structure of the Kamchatka subduction Zone // Journal of Geophysical Research. 1997. V. 102 (B8). P. 17883-17898.

Dirksen O.V., Bazanova L.I., Pletchov P.Yu. et al. Volcanic activity at Sedankinsky dol lava field, Sredinny ridge during the Holocene (Kamchatka, Russia) // Linkages among tectonics, seismicity, magma genesis and eruption in volcanic arcs: IV International Biennial Workshop on Subduction Processes emphasizing the Japan-Kurile-Kamchatka-Aleutian Arcs. Petropavlovsk-Kamchatsky. IViS, 2004. P. 55-56.

Putirka, K. D. Thermometers and barometers for volcanic systems, in: Putirka, K. D., and Tepley, F. eds., Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2008. V. 69. P. 61-120.

Volynets A., Churikova T., Wörner G., Gordeychik B., Layer P. Mafic Late Miocene - Quaternary volcanic rocks in the Kamchatka back arc region: implications for subduction geometry and slab history at the Pacific-Aleutian junction // Contributions to mineralogy and petrology. 2010. V. 159. P. 659-687.

Volynets O.N. Geochemical types, petrology, and genesis of late Cenozoic volcanic rocks from the Kurile-Kamchatka island arc system // International Geology Review. 1994. V. 36. P. 373-405.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА В МИОЦЕН-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОДАХ СРЕДИННОГО ХРЕБТА КАМЧАТКИ И СОСТАВ ИСТОЧНИКОВ МАГМ

Анна Волынец¹, Gerhard Woerner², Rheinhold Przybilla²

¹*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г.Петропавловск-Камчатский,
e-mail: a.volynets@gmail.com*

²*Geowissenschaftliches Zentrum, Georg-August-Universitaet Goettingen, Germany,
e-mail: gwoerner@gwdg.de*

Опубликованные исследования изотопного состава кислорода в вулканических породах характеризуют Камчатку, как регион с исключительно широкими вариациями $\delta^{18}\text{O}$ [Auer et al., 2009; Portnyagin et al., 2007; Bindeman et al., 2004, 2005; Dorendorf et al., 2000; Покровский и Волынец, 1999 и др.]. В качестве источника тяжелых изотопов кислорода рассматривают флюид, отделяющийся от поддвигаемой плиты [Dorendorf et al., 2000], плавление субдуцируемого осадка и/или контаминацию корового материала, в зависимости от других петрологических характеристик породы [Bindeman et al., 2005]. Также были выдвинуты предположения о существовании родительских расплавов с изначально высокими значениями $\delta^{18}\text{O} > 6.5\text{‰}$, возникшими в результате плавления утолщенной нижней коры [Bindeman et al., 2005]. Наконец, наличие пород с самыми высокими из всех известных в базальтах островных дуг значениями $\delta^{18}\text{O}$ на вулкане Ключевском было объяснено Auer с соавторами [2009] как следствие ассимиляции гидротермальноизмененной части литосферной мантии, обогатившейся тяжелым кислородом в период, когда в этой части Камчатки находилась преддуговая область соответствующей зоны субдукции, до миграции фронта дуги. В настоящей работе представлены данные по изотопному составу кислорода в породах Срединного хребта. В исследование были включены четвертичные породы вулкана Алней, Седанкинского дола, Кекукнайской зоны моногенного вулканизма, моногенные конуса рек Правая Озерная, Тобельцен и Ныльгимелкин, а также миоцен-плиоценовые платобазальты рек Правая и Левая Озерная, Двухъярточного плато и хребта Крюки. Для анализа были отобраны чистые от включений расплава и шпинели зерна оливина.

Все включенные в настоящее исследование породы были детально охарактеризованы по составу макро-, микроэлементов и изотопному составу стронция, неодима и свинца в работе [Volynets et al., 2010]. Авторы считают, что миоцен-плиоценовые платобазальты Срединного хребта с типично-островодужным распределением микроэлементов были образованы в процессе субдукции Тихоокеанской плиты в неогене (когда Срединный хребет представлял собой фронтальную часть зоны субдукции) в результате высоких степеней флюид-индуцированного плавления (оценки степени плавления – более 20%, количество флюида – 1.5-4%). Плейстоцен-голоценовые породы стратовулканов и моногенных лавовых полей с гибридным типом распределения микроэлементов (сочетающим в себе обогащение всеми HFSE и повышенные значения отношений флюид-мобильных элементов к неподвижным во флюиде элементам) образовались в результате более низких степеней преимущественно декомпрессионного плавления (8-10%) с меньшим участием флюидного компонента (<2%) в условиях тыловой части зоны субдукции.

Значения $\delta^{18}\text{O}$, измеренные в оливинах пород Срединного хребта, колеблются от 5.47 до 7.78 ‰, что соответствует рассчитанным значениям 6.17-8.48 ‰ в магме ($\delta^{18}\text{O}_{\text{melt}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{ol}} + 0.7$), что значительно выше мантийных значений ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ol}} \sim 5-5.5\text{‰}$). Корреляции с возрастом исследуемых пород отсутствуют – оливины с тяжелым кислородом присутствуют как в молодых, так и в более древних породах; также не наблюдается никакой связи с положением вулканических центров относительно современного фронта вулканической дуги и пространственным (север-юг) положением их в Срединном хребте. Все включенные в исследование породы характеризуются мантийными значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7028-0.70336), $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0,51291-0,51310) и нерадиогенным составом свинца (например, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18.2$) [Volynets et al., 2010]. При сравнении полученных данных по изотопам кислорода с

другими изотопными системами обнаруживаются некоторые закономерности. Так, $\delta^{18}\text{O}$ в породах всех возрастов негативно коррелирует с изотопами неодима. Неогеновые плато-базальты имеют слабовыраженную позитивную корреляцию с изотопами свинца $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ они также показывают слабую тенденцию к позитивной корреляции. В то же время, четвертичные породы имеют выраженную отрицательную корреляцию изотопов кислорода с изотопами свинца и не показывают никаких зависимостей от изотопов стронция. При сравнении изотопного состава кислорода с микроэлементными отношениями выявлена четкая позитивная зависимость величины $\delta^{18}\text{O}$ в неогеновых породах от величины отношений таких элементов, как Ba/Th, Ba/Nb, Sr/Yb, U/Nb, отражающих степень участия островодужного флюида в генезисе пород. Четвертичные породы никаких зависимостей с этими отношениями не обнаруживают. Количественные расчеты, проведенные нами с целью моделирования смешения различных источников при генезисе магм, ясно показывают, что субдуцированные осадки, равно, как и ассимилированная кора, не могут служить объяснением для появления столь высоких значений изотопов кислорода в изученных породах. В работе [Auer et al., 2009] по Ключевскому вулкану, где также были обнаружены высокие значения $\delta^{18}\text{O}$, предлагается сценарий предварительного обогащения преддуговой мантии тяжелым кислородом, до миграции фронта дуги. Возможно, что тяжелый кислород в неогеновых платобазальтах Срединного хребта Камчатки также связан с подобными процессами, что, однако, требует дальнейшего объяснения возможности аккумулировать большие количества флюида в мантии без ее плавления.

Наиболее интригующим результатом настоящего исследования, пожалуй, является положительная корреляция $\delta^{18}\text{O}$ в четвертичных породах с такими микроэлементными отношениями, как Ta/Yb, Zr/Y, повышение значений которых в породах традиционно связывается с обогащенностью мантии высоkozарядными элементами (и успешно моделируется для изученных пород путем добавления в источник мантии OIB-типа [Volynets et al., 2010]). В работе [Harmon and Hoefs, 1995] упоминается, что щелочные породы OIB имеют тенденцию к обогащению тяжелым кислородом по сравнению с толеитовыми OIB, а [Покровский и Волынец, 1999] отмечают наличие положительной корреляции изотопов кислорода в щелочных породах с содержанием калия, однако спектр вариаций $\delta^{18}\text{O}$ в этих породах, опубликованный в литературе, на порядок меньше, чем полученные нами результаты для Срединного хребта.

Таким образом, наличие высоких значений $\delta^{18}\text{O}$ в породах двух возрастных групп мы связываем с двумя различными сценариями. Неогеновые платобазальты Срединного хребта появились в результате смешения деплетированной мантии MORB-типа с островодужным флюидом, несущим в себе тяжелый кислород (не исключена также возможность ассимиляции некоторого количества корового материала). Источник магм четвертичных вулканических пород Срединного хребта должен соответствовать нескольким характеристикам: 1) он должен быть основным по составу, 2) быть обогащенным высоkozарядными элементами и 3) нести в себе тяжелый кислород. Появление подобной характерной подписи может быть связано как с предварительной переработкой мантийного клина островодужными флюидами с тяжелым кислородом, так и с существованием дополнительного источника тяжелого кислорода (со значениями $\delta^{18}\text{O}$ порядка $\sim 10-15$ ‰), возможно, появившегося в результате ассимиляции переработанного древнего субдуцированного материала.

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН 12-III-A-08-165, DAAD A/04/00138, DAAD A/10/08073, РИ-112/001/610 «Ведущие научные школы», РФФИ № 10-05-01122-а.

Литература

Покровский Б.Г., Волынец О.Н. Геохимия изотопов кислорода в эффузивах Курило-Камчатской дуги // Петрология, 1999. Т. 7. N3. С. 227-251.

Auer S., Bindeman I., Wallace P., Ponomareva V., Portnyagin M. The origin of hydrous, high- $\delta^{18}\text{O}$ voluminous volcanism: diverse oxygen isotope values and high magmatic water contents within the volcanic record of Klyuchevskoy volcano, Kamchatka, Russia // Contributions to mineralogy and petrology. 2009. V.157. № 2. P. 209-230.

Bindeman I.N., Ponomareva V.V., Bailey J.C., Valley J.W. Volcanic arc of Kamchatka: a province with high- $\delta^{18}\text{O}$ magma sources and large scale $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ depletion of the upper crust // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. P. 841- 865.

Bindeman I.N., Eiler J.M., Yogodzinski G.M., Tatsumi Y., Sterne C.R., Grove T.L., Portnyagin M., Hoernle K., Danyushevsky L.V. Oxygen isotope evidence for slab melting in modern and ancient subduction zones // Earth and Planetary Science Letters. 2005. V. 235. P. 480- 496

Dorendorf F., Wiechert U., Wörner G. Hydrated sub-arc mantle: a source for the Kluchevskoy volcano, Kamchatka/Russia // Earth and Planetary Science Letters. 2000. V. 175. P. 69-86.

Harmon R. and Hoefs J. Oxygen isotope heterogeneity of the mantle deduced from global ^{18}O systematics of basalts from different geotectonic settings // Contributions to mineralogy and petrology. 1995. V. 120. № 1. P. 95-114.

Portnyagin M., Bindeman I., Hoernle K., Hauff F. Geochemistry of primitive lavas of the Central Kamchatka Depression : magma generation at the edge of the Pacific Plate // Geophysical monograph. 2007. V. 172. P. 199-239.

Volynets A., Churikova T., Wörner G., Gordeychik B., Layer P. Mafic Late Miocene - Quaternary volcanic rocks in the Kamchatka back arc region: implications for subduction geometry and slab history at the Pacific-Aleutian junction // Contributions to mineralogy and petrology. 2010. V. 159. P. 659-687.

ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРОСТЯНЕЦКИХ ВУЛКАНИТОВ (УКРАИНСКИЕ КАРПАТЫ)

Генералова Л.В., Пашенко В.Г., Степанов В.Б.

*Львовского национального университета имени Ивана Франко, г. Львов, Украина,
e-mail: vl_pasha@mail.ru*

Тростянецкие вулканиды входят в состав тростянецкой толщи, возраст которой определен как верхнеюрско-нижнемеловой [Мацкив и др., 2009]. Тростянецкая толща является самым древним элементом Поркулецкой структурно-фациальной единицы (покрова) и фиксируется в его фронтальной части. Нижний контакт тростянецкой толщи тектонический, верхний – несет признаки вязкого разлома [Гнилко, Ващенко, 2004].

Поркулецкий покров, как и расположенные юго-западнее Раховский и Камяннопотокский покровы, входит в Примармарошскую сутуру террейна Тиссия-Дакия (Мармарошский массив) в Украинских Карпатах [Гнилко, 2011]. В разрезах названных тектонических единицах, наряду с меловым флишем, отмечаются энсиматические и энсиалические вулканогенные образования.

Тростянецкая толща (которую часто рассматривают как комплекс) представлена вулканидами основного и среднего состава и карбонатными породами. Она обнажается в среднем течении р. Черная Тиса (в низовьях р. Тростянец, в верховьях р.р. Кевелив, Лазещина) и в верховьях правых притоков Белой Тисы (верховья р. Богдан). Здесь базальты, андезибазальты, андезиты, трахиты тростянецкой толщи в плане и разрезе формируют сложную систему лавовых, пирокластических, прижерловых и субвулканических генетических типов, которые содержат прослойки туфогенно-осадочных пород.

Вулканиды бассейна правых (р. Тростянец) и левых притоков р. Черная Тиса (верховья р.р. Кевелив, Лазещина, Богдан – окрестности горы Петрос) различаются по структурно-текстурным и петрографическим характеристикам.

В бассейне р. Тростянец в равных количествах встречаются зеленовато-серые и вишневые базальты, андезибазальты, андезиты, их туфы, кластолавы. Карбонатные породы и трахиты составляют по 10-15% мощности разреза. Базальты часто характеризуются шаровой отдельностью. Много пористых, пузырчатых и миндалекаменных пород. Пустоты (или миндалины) могут составлять до 50-60% объема породы. Миндалины размером от 23 до 78 мм выполнены кальцитом и (или) цеолитами (ломонтит, анальцим). Трахиты и трахидациты порфирированную структуру. Вкрапленники составляют до 15-25 % объема породы. Их размер по длинной оси меняется от 2 до 15 мм, по короткой оси составляет 2-5 мм. Вкрапленники представлены сильно измененным плагиоклазом, по которому развивается калиевый полевой шпат, часто образуя антипертитовые прорастания. Основная масса пород имеет трахитовую структуру и сложена игольчатыми и лейстоподобными кристаллами калиевого полевого шпата, ориентированными в одном направлении.

В районе г. Петрос зеленовато-серые базальты содержат миндалины (10-20% объема породы), которые заполнены от периферии к центру хлоритом–халцедоном. Встречены метадолериты гипабиссальных фаций (правый борт р. Кевелив) и метагаббро (верховья р. Богдан). Структура вулканитов основного и среднего состава порфирировая и афирровая. Порфирировые вкрапленники размером 1-3 мм по длинной оси, представлены плагиоклазом An_{30-45} [Тектоно-магматическая эволюция..., 1995]. Плагиоклаз пелитизирован и сосюритизирован. Иногда во вкрапленниках фиксируются мелкие зерна моноклинного пироксена, реже роговой обманки и оливина. Структура основной массы базальтов преимущественно спилитовая, встречается пилотакситовая, интерсертальная, гиалопилитовая.

Для анализа петрохимических параметров и геодинамических реконструкций вулканитов были использованы оригинальные и опубликованные материалы [Тектоно-магматическая эволюция, 1995; Ступка, 2001]. Мы обращали внимание на петрохимические отличия вулканитов бассейна р. Тростянец и г. Петрос.

На бинарной диаграмме $(Na_2O+K_2O)-SiO_2$ вулканиты бассейна р. Тростянец образуют рои в полях щелочных пикритов, щелочных базальтоидов, трахитов. Вулканиты г. Петрос на диаграмме распространены в полях развития щелочных пикритов, щелочных базальтоидов, трахибазальтов, трахиандезитов, базальтов, андезибазальтов, андезитов. Породы бассейна р. Тростянец, в целом, имеют большую щелочность, чем вулканиты г. Петрос. Они также различаются по калий-натровым соотношениям. Вулканиты бассейна р. Тростянец принадлежат калиевой и калий-натровой сериям, тогда как породы г. Петрос концентрируются в поле развития натровой серии. На диаграмме K_2O/Na_2O-SiO_2 вулканиты г. Петрос находятся преимущественно в поле развития натровых пород срединно-океанических хребтов.

По глиноземистости разницы между группами пород, которые анализируются, практически нет. Все вулканиты являются преимущественно высокоглиноземистыми породами, встречаются умеренноглиноземистые или очень высокоглиноземистые.

На треугольной диаграмме Na_2O-K_2O-CaO хорошо прослеживается петрохимическая разница между вулканитами бассейна р. Тростянец и г. Петрос. Узкое длинное поле распределения фигуративных точек вулканитов г. Петрос прилегает к стороне треугольника Na_2O-CaO , в пределах относительного количества K_2O от 0 до 7 %. Тренд этого поля параллелен к стороне треугольника Na_2O-CaO . При увеличении относительного количества натрия в породах г. Петрос уменьшается количество кальция, и наоборот, при практически неизменном количестве калия. Фигуративные точки вулканитов бассейна р. Тростянец расположены в поле относительных количеств K_2O от 8 до 33% и широких вариаций количества кальция и натрия. Для этой группы можно выделить несколько концентраций фигуративных точек. Тренды этих сгущений размещены почти параллельно к стороне треугольника K_2O-CaO . Таким образом, при вариациях содержания кальция и калия содержание натрия в породах практически не меняется. Тренды этих роев образуют угол 45° к тренду поля расположения фигуративных точек пород г. Петрос. Обобщенный тренд поля фигуративных точек пород бассейна р. Тростянец образует меньший угол с вулканитами г. Петрос. Тренд трахитов параллелен тренду вулканитов г. Петрос.

На диаграммах $3 \times K_2O - 0,9 \times Fe_2O_3 + FeO - MgO$ и $K_2O/Na_2O - SiO_2$ фигуративные точки вулканитов тростянецкого комплекса попадают в поля развития энсиалических и энсиматических (в том числе, срединно-океанических хребтов) образований. На диаграмме $10 \times MnO - TiO_2 - 10 \times P_2O_5$ фигуративные точки пород бассейна р. Тростянец находятся в поле пород щелочных базальтов океанических островов, точки пород г. Петрос локализируются в поле известково-щелочных базальтов и менее – в поле толеитов островных дуг.

Вулканиты тростянецкого комплекса также были проанализированы с помощью факторного анализа (метод главных компонент). Первый фактор, где на противоположных позициях стоят с одной стороны SiO_2 (0.96), Na_2O (0.87) и с другой стороны CaO (0.81), MgO (0.57) отвечает за кристаллизацию расплава по тренду Боуэна, второй фактор с антагонизмом Fe_2O_3 и FeO означает кристаллизацию по тренду Фэннера.

На факторной диаграмме F1-F2 (рисунок) фигуративные точки вулканитов бассейна р. Тростянец образуют три удлинённых поля: два практически субпараллельных поля формируют базальтоиды и третье поле – трахиты, длинная ось которого находится практически под прямым углом к длинным осям полей базальтоидов. Выделение полей происходит по первому фактору, а факторы распределения фигуративных точек внутри полей базальтоидов и трахитов различны. В полях базальтоидов – это второй фактор, в поле трахитов – первый фактор.

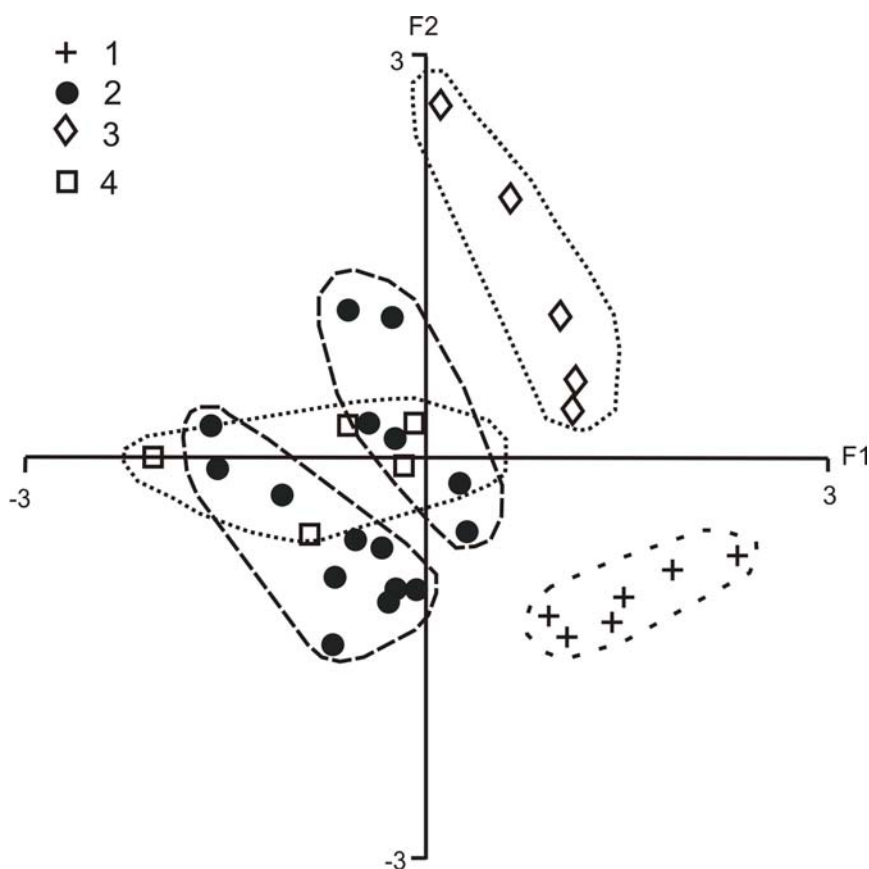


Рис. Факторная диграмма F1-F2 для вулканитов тростянецкого комплекса.

Вулканиты бассейна р. Тростянец: 1 – трахиты, 2 – базальтоиды.

Вулканиты г. Петрос: 3 – средне-основные, 4 – основно-ультраосновные.

В выборке базальтоидов г. Петрос можно выделить две группы по первому фактору, т.е. по кислотности, фигуративные точки пород которых на диаграмме (см. рисунок) образуют также удлинённые поля, но длинная ось одного (сосредоточены более кислые породы) параллельна длинным осям полей базальтоидов бассейна р. Тростянец, а другого (с более основными разновидностями) совпадает с направлением длинной оси трахитов. В

первом поле распределение разновидностей происходит по второму, а в другом – по первому фактору.

Таким образом, выборка вулканитов тростянецкого комплекса распадается на две группы пород. В одной сосредоточены базальтоиды бассейна р. Тростянец и более кислые базальтоиды г. Петрос (сюда относятся породы, фигуративные точки которых на бинарной диаграмме $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ попали в поля андезитов, андезибазальтов, базальтов и трахиандезибазальтов). Другая выборка представлена трахитами бассейна р. Тростянец и более основными базальтоидами г. Петрос (отвечают щелочным пикритам и их кластолавам, щелочным базальтоидам и трахибазальтам). Породы этих двух групп характеризуются совершенно разными корреляционными связями оксидов, и согласно факторному анализу в выделенных полях первой группы кристаллизация пород шла по тренду Фэннера, в полях второй – по тренду Боуэна. В связи с этим можно предположить, что вулканиты этих двух групп не являются комаматами, в их образовании принимали участие магмы разных источников.

На диаграмме $\text{TiO}_2\text{--al}'[\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}+\text{MgO})]$ вулканиты бассейна р. Тростянец локализируются в поле эпиорогенных континентальных рифтов. Трахиты образуют рои вблизи составов базальтов активных окраин андийского типа и частично островных дуг. Базальты г. Петрос группируются в рой, который перекрывается полями островных дуг, срединно-океанических хребтов и эпиорогенных континентальных рифтов. Результаты факторного анализа и данной бинарной диаграммы дополняют друг друга, подчеркивая разные источники магмогенеза для двух групп вулканитов.

Результаты кластерного анализа свидетельствуют, что среди образований тростянецкого комплекса есть две породные ассоциации, которые характеризуются разными трендами дифференциации. Это трахиты и базальтоиды. Отчетливо устанавливается, что одна из групп вулканитов г. Петрос тяготеет к трахитам, другая – к базальтам и андезибазальтам бассейна р. Тростянец.

В результате можно сделать заключение о том, что в тростянецком комплексе (толще) выделяются две формации вулканитов: субщелочно-базальтоидная калий-натровая (слабо дифференцированная, состоящая из субщелочных базальтоидов, трахиандезитов) и базальт-трахитовая натрий-калиевая (бимодальная дифференцированная, включающая щелочные и субщелочные базальтоиды-трахидациты). Структурные, седиментационные и магматические особенности района позволяют сделать предположение, что в юго-восточной части Украинских Карпат в поздней юре–раннем мелу происходили магматические процессы, которые сопровождали откат субдукционного слэба Примармарошской сутуры. На него, вероятно, накладывался иной тип магматизма – плюмовый. В результате тектонического скупивания продукты разных вулканогенных формационных типов оказались в одной тектонической единице и в одной толще.

Литература

Гнилко О. М., Ващенко В. О. Тростянецькі базальтоїди в структурі Східних флішових Карпат // Геологія і геохімія горючих копалин. 2004. № 1. С. 71-78.

Гнилко О. М. Тектонічне районування Карпат у світлі терейнової тектоніки // Геодинаміка. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2011. № 1 (10). С. 47-57.

Мацьків Б.В., Пукач Б.Д., Воробканич В.М., Пастуханова С.В., Гнилко О.М. Державна геологічна карта України масштабу 1:200 000, аркуші М-34-XXXVI (Хуст), L-34-VI (Бая-Маре), М-35-XXXI (Надвірна), L-35-I (Вишеу-Де-Сус). Карпатська серія. Пояснювальна записка. – Киев: УкрДГРІ, 2009. – 188 с.

Ступка О.О. Нові дані з петрології базальтів мезозою (Тростянецький комплекс Українських Карпат) // Геологія і геохімія горючих копалин. 2001. №3. С. 70–75.

Ляшкевич З.М., Медведев А.П., Крупский Ю.З. и др. Тектоно-магматическая эволюция Карпат – Киев: Наукова думка, 1995. – 132 с.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПАЛЕОЗОЙСКИХ БАЗИТОВЫХ И УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗАПАДНО-ХЭНТЭЙСКОГО И ЯБЛОНОВО-МАЛХАНСКОГО РЕГИОНОВ (СЕВЕРНАЯ МОНГОЛИЯ, ЦЕНТРАЛЬНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Гордиенко¹ И.В., Медведев² А.Я., Бадмацыренова¹ Р.А.

¹ Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: gord@pres.bscnet.ru

² Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: amedv@igc.irk.ru

Известно, что габброидные ассоциации магматических пород играют существенную роль в формировании океанической и континентальной коры. Они проявляются в различных геодинамических обстановках и связаны преимущественно с мантийными плюмами. На территории Монголии и смежных районов Забайкалья в пределах Хангай-Хэнтэй-Даурской системы рифей-палеозойских прогибов и окружающих их поднятий широко проявился базитовый и ультрабазит-базитовый магматизм. Особенно интенсивно он распространен в зоне сближенного развития восточной части Центрально-Азиатского и западной части Монголо-Охотского складчатых поясов, в пределах Западно-Хэнтэйского и Яблоново-Малханского регионов. Здесь габброидные ассоциации (шарагольский, ингодинский, кручининский и другие комплексы) образуют шесть крупных ареалов, в которых сосредоточено около 80 массивов с площадью отдельных плутонов до 100 кв. км (например, Ингодинский массив).

В пределах *Западно-Хэнтэйского региона* Северной Монголии обнажаются фрагменты ордовикской океанической коры, которые в бассейне р. Хара-Гол образуют крупную (протяженностью более 100 км) субмеридиональную полосу, названную Харагольским террейном [Tomurtoogo, 2005]. В этом террейне нами подробно изучена метабазальтовая толща и ассоциирующие с ней тела метагаббро и метагаббро-долеритов, входящие в состав так называемой харинской осадочно-метаморфической толщи нижнего палеозоя [Гордиенко и др., 2012].

Другой тип более поздних габброидов (габброноритов) островодужного типа вскрывается в бассейне р. Бальдж-Гол, где они прорывают мощную (до 2000 м) карбонатно-песчано-алевро-сланцевую толщу (S₂-D), иногда с кислыми вулканитами, которая в 15 км западнее долины р. Хара-Гол слагает фундамент Дзунмодской вулканотектонической структуры раннего-среднего девона. Нами проанализированы массивы габброидов в бассейне р. Бальдж-Гол площадью свыше 20 км². Они сложены средне-верхнедевонскими габброноритами с ⁴⁰Ar/³⁹Ar изотопным возрастом плато 388.7±5.6, 372.0±5.5, 364.2±9.9 млн лет. Позднее выше названных габброидов образовались массивы позднедевонских субщелочных гранитоидов, которые с конгломератами в основании перекрываются ранне-среднекаменноугольными отложениями.

Исследованные ордовикские метагаббро и метагаббро-долериты, входящие в состав харинской серии, представляют собой породы серо-зеленого до черного цвета различной крупности кристаллов – от мелко- до крупнозернистых. Метадолериты представлены потоками или покровами и, возможно, дайками, являющимися подводными каналами. Текстура пород массивная. Структура в большинстве образцов габбровая, в габбро-долеритах – офитовая. Породы метаморфизованы в условиях зеленосланцевой фации. Пироксены замещаются зеленой роговой обманкой и (или) эпидотом и хлоритом. Плаггиоклазы большей частью пелитизированы, только в отдельных случаях наблюдаются двойники. По оптическим данным плаггиоклаз представлен лабрадором (An₅₀₋₇₀). По своему составу габброиды относятся к слабо дифференцированным породам. Содержание главных петрогенных элементов меняются незначительно. Породы относятся к низко- и умеренно-титанистым, умеренно-глиноземистым. Наибольшая изменчивость наблюдается в содержании щелочей, что объясняется их подвижностью в процессе метаморфизма.

Габбронориты Бальджгольского массива – это черные или черно-зеленые породы массивной текстуры. Структура пород габбровая или норитовая, которая отличается от габбровой большим идиоморфизмом минералов и отсутствием офитовых соотношений между плагиоклазом и пироксенами. Порода также метаморфизована, но менее, чем вулканиты, габбро и габбро-долериты харинской серии. Пироксены, как правило, амфиболлизированы или (и) замещаются эпидотом и хлоритом. По оптическим данным реликты пироксенов представлены диопсид-авгитом и гиперстеном. Плагиоклазы менее изменены, что позволило определить их состав (An_{50-70}). Тем не менее, в некоторых образцах наблюдается альбитизация и появление карбонатной составляющей. Рудный минерал встречается в виде изоморфных кристаллов или пластинок. Во всех образцах присутствуют редкие зерна апатита и очень редко кварца. По геохимическому составу массив габброноритов слагается дифференцированной серией. Изученные породы относятся к низкотитанистым, умеренноглиноземистым. На диаграмме щелочность-кремнекислотность точки составов габброноритов, в основном, располагаются в поле нормального петрохимического ряда.

Для выяснения геодинамической обстановки было проведено нормирование РЗЭ к хондриту и примитивной мантии [Sun, McDonough, 1989]. Установлено, что состав пород харинской серии располагается в достаточно широком интервале по абсолютным значениям между графиками распределения РЗЭ в OIB и E-MORB, совпадая в основном со значениями РЗЭ в базальтах ВАВ. Для метавулканитов и метагабброидов ВАВ характерно обогащение легкими редкими землями относительно нефракционированных средних и тяжелых. Для девонских габброноритов спектр распределения достаточно удовлетворительно соответствует спектру островодужных толеитов. Для габброноритов наблюдаются минимумы по таким характеристическим элементам, как Nb, Zr, Ti, и максимум для Sr, что характерно для пород островодужных серий.

В пределах *Яблоново-Малханского региона* получены новые данные по широко распространенным (более 30) в Центральном Забайкалье габброидным массивам ингодинского интрузивного комплекса среднего-позднего палеозоя. Исследованы следующие габброидные массивы: Ингодинский, Котыйский, Альбитуйский, Маргинтуйский и Верхнешергольджинский, а также поля вулканитов, примыкающих к Котыйскому и Маргинтуйскому массивам.

Ингодинский базит-ультрабазитовый массив, являющийся петротипическим для одноименного интрузивного комплекса, располагается в верховьях р. Ингоды [Бадмацыренова и др., 2012]. Он имеет форму дискордантного, асимметричного лополита, глубинная часть которого смещена к южному контакту. На севере массив имеет интрузивные контакты с рифей-палеозойскими гранитами и гнейсами малханской серии, на юге – с флишоидными отложениями куналейской свиты ордовика. Северная его часть маломощна и сложена практически однородными, слабо расслоенными троктолитами. Южная часть по данным геолого-съёмочных работ (Криволапов, 1976г.) имеет форму воронки концентрически зонального строения с залеганием «слоев» под углом 50-60°, реже 30°. Ядро воронки сложено меланократовыми габбро и норитами. Массив обладает четко выраженной расслоенностью, определяющейся наличием крупных протяженных (до 1.5 км) зон троктолитов, габбро и норитов, в которых наблюдается более тонкая расслоенность с мощностью слоев от 10 см до первых метров, обусловленная различным количественным соотношением калиевых и феррических минералов. Границы между «слоями», как правило, четкие. В некоторых случаях отмечается такситовые текстуры с выделением гнездо- и шпирообразных анортозитов. Ультраосновные породы, развитые в основном в центральной части на левобережье р. Ингоды, предыдущими исследователями были отнесены к дайкам субвертикального падения, северо-западного простирания, различной мощностью и протяженностью до 3 км. При проведении полевых исследований выявлено, что ультраосновные породы представляют собой не дайки, а горизонты, прослои и линзы ритмично расслоенной серии массива. Отмечается интенсивное тектоническое и контактовое

воздействие прорывающих их верхнепалеозойских гранитов, выражающееся в амфиболизации, хлоритизации, серпентинизации всех пород массива.

Петролого-геохимическими исследованиями установлено, что по составу дуниты и троктолиты соответствуют низкощелочным образованиям, в то же время часть габброидных пород (амфиболизированные разновидности) попадают в поле умереннощелочных пород. В целом все фигуративные точки составов образуют единый тренд, свидетельствующий о фракционной кристаллизации пород массива из единого магматического расплава. На известной диаграмме Л.В. Дмитриева, показывающей соотношение силикатных и мафических окислов в гипербазитах и габброидах массива, все фигуративные точки составов располагаются вдоль линии В – тренда фракционной кристаллизации базальтовой магмы. На диаграмме АФМ фигуративные точки состава пород группируются в поле известково-щелочной серии. На вариационных «харкеровских» диаграммах обнаруживается «базальтоидный» тренд дифференциации Ингодинского массива, он заключается в постепенном накоплении Al_2O_3 и CaO в поздних дифференциатах по мере уменьшения в расплаве MgO . По петрохимическим параметрам породы массива характеризуются низкой железистостью и титанистостью, отличаются высокой магнезиальностью. От ультраосновных пород к основным наблюдается повышение глиноземистости при постоянно сохраняющемся натриевом уклоне щелочности.

Содержание РЗЭ в породах массива не более 10-ти кратных хондритовых норм. Для дунитов характерны слабо дифференцированные графики распределения лантаноидов при величине отношения $La/Yb_N = 1.24-1.95$. Спектры редкоземельных элементов в габброидах характеризуются преобладанием легких и средних лантаноидов над тяжелыми при величине отношения $La/Yb_N = 4.7-23.38$. Во всех разновидностях отмечается положительная европиевая аномалия $Eu/Eu^* = 1.75-5.11$. Практически идентичный график распределения лантаноидов характерен для анортозитов расслоенной серии ($La/Yb_N = 13.76$, $Eu/Eu^* = 5.55$), однако общий уровень нормированных содержаний лантаноидов в этих породах значительно ниже. Таким образом, Ингодинский массив обладает всеми признаками контрастно расслоенных ультрабазит-базитовых плутонов с дунит-троктолит-габбровой ассоциацией пород.

В составе других более мелких габброидных массивов ингодинского комплекса (Котыйский, Альбитуйский, Маргинтуйский и Верхнешергальджинский) установлены пироксениты, габбро, габбронориты, диориты, которые слагают многочисленные штоки и плитообразные тела среди гранитоидов и отложениях малханской серии позднего рифей-нижнего палеозоя вдоль Чикой-Ингодинского разлома. На правом берегу р. Чикой габброиды вскрываются в береговых обнажениях междуречья Котый и Маргинтуй и далее выше по р. Чикой, где представлены в основном крупнозернистыми габбро, которые прорываются дайками микроклиновых гранитов. Габбро на контакте с дайками интенсивно изменено, что выражено появлением мелкозернистой структуры. В габбро отмечаются также мелкие прожилки кварц-полевошпатового состава. Далее к западу, по левому борту долины р. Котый, были встречены небольшие коренные выходы габброидов: от меланократовых крупнозернистых габбро, в которых местами отмечаются крупные выделения плагиоклаза, до среднезернистых лейкогаббро. Отмечается прорывание габброидов разнообразными гранитами. Установлено, что породы ингодинского комплекса находятся в гальке конгломератов ортинкской и гутайской свит среднего - верхнего карбона - ранней перми. Породы всех массивов интенсивно претерпели метаморфизм и, возможно, метасоматическую переработку под воздействием многочисленных гранитных даек и жил. В силу этого первичные минералы преобразованы: пироксены амфиболизированы, плагиоклазы сосюритизированы.

Была сделана предварительная попытка определить геодинамическую обстановку формирования пород изученных габброидных массивов и полей вулканитов. На графике распределения РЗЭ базальты Котыя и Маргинтуя, габбро-диориты Маргинтуя располагаются вблизи спектра ВАВ. Габбро Альбитуя больше соответствует кривой E-MORB, базальты и габбро-диориты Котыя характеризуются минимумами Nb, Zr и Ti и максимумом Sr, что сближает их с островодужными ассоциациями пород.

Следует отметить, что окончательная природа и возраст многочисленных массивов габброидов в Центральном Забайкалье до сих пор не выяснены. Абсолютный возраст U-Pb методом (SRIMP II) по выделенным цирконам из габбро междуречья Котый и Маргинтуй показал 403 ± 5.7 млн лет (наши неопубликованные данные), что соответствует раннему девону. Необходимо дальнейшее изучение этих пород.

Литература

Бадмацыренова Р.А., Елбаев А.Л., Гороховский Д.В. Геология и геохимия Ингодинского дунит-троктолит-габбрового массива, Центральное Забайкалье // Металлогения древних и современных океанов-2012. Гидротермальные поля и руды. – Миасс: Институт минералогии УРО РАН, 2012. С. 289-291.

Гордиенко И.В., Медведев А.Я., Томуртоого О., Горнова М.А., Гонегер Т.А. Геохимические, геохронологические и геодинамические особенности магматизма Харагольского террейна Западного Хэнтэя (Северная Монголия) // Геология и геофизика. 2012. Т.53. №3. С. 365-379.

Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implication for mantle composition and processes // Geol. Soc. Spec. Publ. 1989. V. 42. P. 313-346.

Tomurtoogo O. Tectonics and structural evolution of Mongolia // SEG-IAGOD Fieldtrip, 14-16 Aug.2005, 8 Brinial SGA Meeting IAGOD Guidebook series 11. London, 2005. P. 5-12.

БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНЫЙ РУДОГЕНЕЗ И МАНТИЙНО-КОРОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Горячев Н.А.

СВКНИИ ДВО РАН, г. Магадан, e-mail: goryachev@neisri.ru

Предметом сообщения являются минералого-геохимические особенности месторождений Au и Ag орогенных поясов Сибири и Северного обрамления Пацифика. Эти месторождения подразделяются на золотой (золото-сульфидно-вкрапленный и золото-кварцевый), золото-висмутовый, золото-серебряный, золото-сурьмяный, серебро-сурьмяный, серебро-редкометалльный, золото-сурьяно-ртутный и серебро-ртутный типы [Тектоника..., 2001; Гамянин и др., 2003; Горячев, 2006; Горячев, Гамянин, 2006; Жмодик и др., 2008; Горячев и др., 2011; Борисенко и др., 2012]. Все они формировались в разнообразных геодинамических обстановках в результате активного движения коровых тектонических блоков разной природы. Результатом субдукционных процессов (как фронтальных, так и тыловых частей окраинно-континентальных и островодужных магматических дуг) являются Au-Ag, Ag-Sb, Ag-Hg, Au-Sb, Ag-редкометалльные и Au-Bi месторождения. Коллизионные события вызвали образование Au-сульфидно-вкрапленных, Au-кварцевых, Au-Bi, Au-Ag-кварцевых объектов, а внутриплитный континентальный рифтогенез и формирование орогенных поясов вдоль границ скольжения блоков (плит) сопровождалось формированием Au-кварцевых, Au-Bi, Au-Ag, Au-Sb-Hg и комплексных руд [Горячев, 2006, 2010]. Во всех случаях, процессы формирования благороднометалльной минерализации сопровождаются проявлениями разнотипного магматизма и метаморфизма. В силу такого разнообразия на генезис благороднометалльного оруденения нет каких-либо общепринятых взглядов, конкурируют несколько гипотез, а именно, гидротермально-метаморфическая, плутоно-метаморфическая, плутоническая, глубинных флюидных потоков и, наконец, многоступенчатого концентрирования при ведущей роли осадочных комплексов.

Поскольку благороднометалльные (как и все рудные) месторождения формировались в верхних горизонтах коры, нередко в пространственно-временной ассоциации с коровым магматизмом, то многим исследователям представляется и коровое происхождение Au и Ag оруденения. Этому в немалой степени способствуют данные по изотопному составу S, а также Pb рудных минералов месторождений золота, которые указывают на коровый его источник [Горячев, 2003; Горячев и др., 2000]. В то же время для ряда месторождений (Au-Hg-Sb, Ag-Sb) показаны пространственно-временные связи с мантийными магматическими и рудными производными, что предполагает их формирование при исключительном влиянии мантийного вещества [Борисенко и др., 2012]. При рассмотрении пространственно-временных связей Au и Ag оруденения с магматизмом выявляется отчетливая ассоциация одних групп месторождений с «мантийными» [Гаусон, 1989] гранитоидами и месторождениями меди и молибдена (окраинно-континентальные и островодужные магматические пояса обрамления Пацифика, латитовые интрузивы Монголо-Охотского орогенного пояса), а других – с палингенными (Яно-Колымский орогенный пояс, Оминка орогенный пояс и пр.) с типично коровой металлогенической ассоциацией с месторождениями W, Sn и полиметаллов. Изложенное выше свидетельствует об активной роли мантии в процессах орогенеза и формирования благороднометалльного оруденения. Собственно мантийные производные – Cu-Ni руды (Норильск, Сэдбери, Печенга, Кэйп Смит и др.) содержат промышленные концентрации благородных металлов, средние концентрации (г/т) которых варьируют в широких пределах (Ag 2-126; Au 0.042-4.307; Pt 0.208-28.395; Pd 0.051-67.26; Ir 0.009-0.264; Ru 0.006-1.553; Rh 0.022-0.625; Os 0.001-0.441) [Barnes and Lightfoot, 2005]. Согласно этим исследователям в рудах присутствуют (г/т) As (0.51-142), Sb (0.15-34.54), Se (70-135), а также (Додин и др., 2002) Te (1-47 г/т) и Bi, образующие собственные минералы с платиноидами (PGE) в рудах. Т.е. мы можем говорить о чисто мантийной ассоциации: PGE, Au, Ag, Cu, Ni, (Te, Se).

Эти сопутствующие элементы постоянно отмечаются в составе Au и Ag руд месторождений Северо-Востока Азии, часто образуя собственные минеральные формы и определяя их минеральные типы. При этом их средние концентрации (г/т) в золотых рудах, локализованных в терригенных осадках и гранитоидах, являются заметно более высокими для As (4152-6531), Bi (3.2-34.6) при относительно низких для Te (до 34.3) и Sb (4.3-13.3). К ним следует добавить постоянное присутствие W и спорадическое Pb, Sn, Mo, что позволяет предполагать чисто коровую ассоциацию: Au, Ag, As, W, Bi, Sb (Te, Sn).

В некоторых месторождениях (Нежданинское, Дегдекан, Наталка, Павлик и др.) установлены аномально высокие концентрации PGE: в золото-сульфидно-вкрапленных и золото-кварцевых дайковых коллизионных до 50 г/т [Гончаров и др., 1995; Алпатов и др., 2002; Ханчук и др., 2011; Goryachev, 2007]; в золото-висмутовых – до 1-5 г/т, а в монофракциях арсенопирита и пирита до 25 г/т [Гамянин и др., 2007; Goryachev, 2007; Goryachev et al., 2012], и выявлены их минеральные формы [Молчанов и др., 2000; Горячев и др., 2011, 2012]. Спецификой орогенных руд золото-сульфидно-вкрапленного и золото-висмутового типов является также присутствие в них минералов Ni и Co (герсдорфит, кобальтин, раммельсбергит, никелин) [Гончаров и др., 2002; Sotskaya, Goryachev, 2012] и даже таких необычных, как паркерит [Горячев и др., 2004], типовых для медно-никелевых руд Садбери. Кроме того, эти руды нередко ассоциируют с дайками долеритов и диорит-порфириров и с небольшими плутонами «мантийных» гранитоидов. Все изложенное предполагает участие мантийных производных в формировании благороднометалльных орогенных руд.

Сравнительный анализ минералого-геохимических особенностей разных орогенных месторождений золота: докембрийских Фенноскандии; палеозойских Восточного Саяна, мезозойских Монголо-Охотского и Яно-Колымского поясов [Горячев, 2010₁], наряду с материалами по северному обрамлению Пацифика, показал следующее. Для архея и протерозоя характерно широкое распространение золото-кварцевого и золото-сульфидного оруденения и значимых различий между, так называемыми, орогенными и связанными с

гранитоидами месторождениями Au нет. В конце протерозоя (Енисейский кряж) и в раннем палеозое (Восточный Саян) появляется самостоятельное золото-висмутовое, связанное с гранитоидами оруденение. В позднем мезозое золото-висмутовое оруденение отчетливо отделяется от мезотермального золото-кварцевого («орогенного»), занимает самостоятельное место и имеет промышленное значение (Аляска). Т.е. намечается определенная дифференциация минерального вещества орогенных золоторудных месторождений во времени по мере роста коры. В древних орогенных золото-кварцевых жилах турмалин является хоть и редким, но обычным минералом, равно, как и минералы Bi и Te, в то время, как в фанерозойских золоторудных месторождениях они концентрируются в самостоятельном золото-висмутовом типе. Минералы Sb больше концентрируются в мезотермальном орогенном оруденении золото-кварцевого типа. Минералы As равно встречаются во всех типах орогенного оруденения на всех этапах его проявления. Выявляется также определяющая роль субстрата в пространственном распределении разных типов золотой минерализации и в ее металлогенических ассоциациях с другими типами оруденения. Наибольшее разнообразие наблюдается там, где преобладает сиалический коровый субстрат.

Для орогенных месторождений золота типичен сравнительно узкий диапазон вариаций изотопного состава S сульфидов руд с некоторым преобладанием тяжелого изотопа ($-2\div+9\%$) для месторождений протерозоя и раннего палеозоя, локализованных в фемических террейнах, а также для мезозойских месторождений Монголо-Охотского и Сихотэ-Алинского поясов границ скольжения плит ($-4.6\div+7.8\%$), где, кстати, наблюдается и ассоциация их с Au-Ag и Sb-Hg [Горячев, 2010]. Для сульфидов же коллизионных позднемезозойских месторождений Яно-Колымского пояса характерны весьма широкие вариации изотопного состава S ($-15.8\div+3\%$) с преобладанием легкой серы. Такая тенденция отражает большее участие коровых процессов в формировании орогенных руд золота в позднем мезозое. Для жильных карбонатов устанавливается общее поле изотопных составов углерода и кислорода независимо от возраста, что может свидетельствовать о близких физико-химических условиях их формирования. Изотопный состав Pb галенитов и арсенопиритов указывает на коровые и подкоровые источники металлов и значительную роль мантийного вещества в формировании древних месторождений и месторождений трансформных окраин, вследствие высокой активности мантии. Можно предположить также, что в фанерозое индикатором высокой активности мантии (плюмы) являются ассоциации Au-Ag, Ag-Sb-Ni-As и Au-Sb-Hg типов месторождений [Модельный..., 2009].

Исследования поддержаны проектом ДВО РАН № 12-II-CO-08-030.

Литература

Алпатов В.В., Гамянин Г.Н., Коробейников А.Ф. Нежданинское уникальное (платиноидно)-золоторудное месторождение // Российская Арктика: геологическая история, минерагения, геоэкология. СПб: ВНИИОкеангеология, 2002. С. 730-740.

Борисенко А.С., Спиридонов А.М., Изох А.Э., Прокопьев А.В., Лебедев В.И., Гаскль И.В., Зорина Л.Д., Костин А.В., Наумов Е.А., Третьякова И.Г. Высокопродуктивные этапы базитового и гранитоидного магматизма Северной Азии, оценка их ресурсного потенциала, научное обоснование критериев прогноза и поисков крупных месторождений (Cu-Ni-Pt, Co, Au и редкие металлы) // Проблемы минерагении России. 2012. С. 237-252 http://onznnews.wdcb.ru/ebooks/minerageny/chap_1.1.13.pdf (Рундквист Д. В., Н. С. Бортников, Ю. Г. Сафонов, Ред. (2012), Проблемы минерагении России, Изд. ГЦ РАН, Москва, 534 с., doi:10.2205/2012minerageny-2012)

Гамянин Г.Н., Горячев Н.А., Бортников Н.С., Аникина Е.Ю. Типы серебряного оруденения Верхояно-Колымских мезозоид // Тихоокеанская геология, 2003. Т. 22, № 6. С. 113-126.

Гамянин Г.Н., Горячев Н.А., Савва Н.Е. Рудно-магматические системы и металлогения золота и серебра Северо-Востока Азии // Геология и геофизика, 2007. Т.48. № 11. С. 1176-1188.

Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. и др. Платиноносность золоторудных месторождений в черносланцевых толщах Северо-Востока России: проблемы и перспективы // Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI в. М.: Геоинформмарк, 1995. Т. 2. Кн. 2. С. 156-161.

Горячев Н.А. Золоторудообразующие системы орогенных поясов // Вестник СВНЦ ДВО РАН, 2006. № 1. С. 2-16.

Горячев Н.А. Орогенные месторождения золота в пространстве и времени // Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов. Тр. Всеросс. Конф. Апатиты: К&М, 2010₁. С. 31-35.

Горячев Н.А. Орогенные месторождения золота как металлогенические индикаторы происхождения складчатых поясов // Фундаментальные проблемы геологии месторождений полезных ископаемых и металлогении: XXI Междунар. научн. конф., посвящ. 100-летию академика В.И.Смирнова; Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова, 26-28 января 2010 г.: М.: МАКС Пресс, 2010. Том 1. С. 81-92.

Горячев Н.А. Происхождение золото-кварцевых жильных поясов Северной Пацифики. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2003. – 143 с.

Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. Наталкинское золоторудное месторождение. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2002. – 202 с.

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н. Золото-висмутовые (золото-редкометалльные) месторождения Северо-Востока России: типы и перспективы промышленного освоения // Золоторудные месторождения Востока России. Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 2006. С. 50-62.

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н., Заякина Н.В., Попова С.К., Сидоров В.А. Первая находка сурьмянистого паркерита на Северо-Востоке России // Докл. РАН, 2004. Т. 399. № 4. С.1-4.

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н., Прокофьев В.Ю., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Лескова Н.В. Серебро-сурьмяная минерализация Яно-Колымского пояса (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология, 2011. Т. 30. № 2. С.12-26.

Горячев Н.А., Соцкая О.Т., Горячева Е.М., Михалицына Т.И., Маньшин А.П. Первая находка минералов платиновой группы в черносланцевых золотых рудах месторождения Дегдекан на Северо-Востоке России // Докл. РАН, 2011₁. Т. 439, № 1. С.79-82.

Горячев Н.А., Соцкая О.Т., Михалицына Т.И., Горячева Е.М., Маньшин А.П. Оценка Au-Pt-Pd-Ni в рудах типовых месторождений (Наталка, Дегдекан) в черносланцевых толщах Яно-Колымского золоторудного пояса // Проблемы минерагении России (Вестник ОНЗ РАН спецвыпуск). 2012. С. 325-336 http://onznnews.wdcb.ru/ebooks/minerageny/chap_1.1.18.pdf

Горячев Н.А., Чарч С., Ньюберри Р.Дж. Контраст в свинцово-изотопных характеристиках золоторудных месторождений Северо-Востока Азии и Аляски // Золотое оруденение и гранитоидный магматизм Северной Пацифики. Тр. Всеросс. Конф. Т.1. Геология, геохронология и геохимия. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2000. С. 149-157.

Додин Д.А., Додина Т.С., Дюжиков О.А., Неручев С.С. Норильско-Талнахский рудный гигант // Российская Арктика: геологическая история, минерагения, геоэкология. СПб: ВНИИОкеангеология, 2002. С. 664-682.

Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С. Золотоцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). – Новосибирск: Академическое издательство «ГЕО», 2008. – 304 с.

Модельный анализ развития континентальных мантийно-коровых рудообразующих систем / В.Н.Шарапов и др. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009. – 409 с.

Молчанов В.П., Моисеенко В.Г., Хомич В.Г., Горячев Н.А. Палладий-золото-редкометалльная минерализация Оемкинского рудного узла (Сихотэ-Алинь) // Докл. РАН, 2000. Т. 375, № 4. С. 518-520.

Таусон Л.В. Магмы и руды // Геохимия рудообразующих систем и металлогенический анализ. – Новосибирск: Наука, 1989. С. 5-17.

Тектоника, геодинамика и металлогения территории республики Саха (Якутия). – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. – 571 с.

Ханчук А.И. Плюснина Л.П., Никитенко Е.М., Кузьмина Т.В., Баринов Н.Н. Распределение благородных металлов в черных сланцах золоторудного месторождения Дегдекан (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология, 2011. Т. 30. № 2. С. 3-11.

Barnes S.J., Lightfoot P.C. Formation of Magmatic Nickel Sulfide Deposits and Processes Affecting Their Copper and Platinum Group Elements Contents // Economic Geology 100th Anniversary Volume. Littleton: SEG Inc., 2005. P. 179-213.

Goryachev N.A. Granitoid-related and granitoid-hosted Au lode deposits of northeast Asia // Ores and Orogenesis. A Symposium Honoring the Career of William Dickinson. Program with Abstracts. September 24-30, 2007. Tucson, Arizona. 2007. P. 106.

Goryachev N.A., Sotskaya O.T., Goryacheva E.M., Mikhailsyna T.I. Platinum Group Minerals in orogenic gold ores of Far East Russia // LIMA2012 XVI PERUVIAN GEOLOGICAL CONGRESS & SEG Conference Abstracts CD.

Sotskaya O.T., Goryachev N.A. About micromineralogy of «black shale» disseminated-sulfide ores of the North-East Russia // Baikal International Conference «Geology of Mineral Deposits» Ulan-Ude, Enkhalyk on the Baikal, March 20-24. Abstracts. Ulan-Ude, 2012. P. 27.

НЕОАРХЕЙСКИЕ САНУКИТОИДЫ АНАБАРСКОГО ЩИТА

Гусев Н.И., Ларионов А.Н.

*Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского,
г. Санкт-Петербург, e-mail: nikolay_gusev@vsegei.ru*

Монцониты, отождествляемые с санукитоидами, установлены в северо-восточном крыле Котуйкан-Монхолинской тектонической зоны, разделяющей Маганский (на юго-западе) и Далдынский (на северо-востоке) блоки архейских гранулитов Анабарского щита. Она протягивается в северо-западном направлении на 300 км при ширине от 25-30 км в средней части и до 60-70 км в южной и северной частях, имеет линзовидно-блоковое строение с широко проявленным катаклизом и представляет крупную зону диафтореза и тектонического меланжа [Смелов и др., 2002]. Контакты с гранулитовыми блоками тектонические. Котуйкан-Монхолинская зона сложена в основном мигматит-гнейсовыми образованиями верхнеламайского комплекса, в составе которого преобладают интенсивно мигматизированные и гранитизированные биотитовые, биотит-амфиболовые, амфиболовые, часто гранатсодержащие гнейсы и амфиболовые кристаллические сланцы с горизонтами кварцитов и глиноземистых гнейсов. Степень наложенного метаморфизма неравномерная, местами сохранились участки гранулитов [Лутц, Оксман, 1990; Смелов и др., 2002].

Изученный авторами Усть-Монхолинский монцонитовый массив расположен в левом борту р. Монхоло в 4 км от устья. Массив вытянут в северо-западном направлении, имеет форму линзы размером 5×2 км. Вмещающие породы представлены биотитовыми гранитогнейсами и мигматитами верхнеламайского комплекса. Массив сложен крупнозернистыми слабогнейсовидными прорфиробластическими амфибол-биотитовыми монцонитами (мангеритами по мнению [Лутц, Эринчек, 1971]).

Текстура пород пятнистая, большинство визуально наблюдаемых порфиробластов сложено гломеропорфировыми сростками плагиоклаза размером до 1 см в поперечнике, составляющими 25-40% породы. Преобладает сосюритизированный андезин (№45) – 15-

30%, замещаемый относительно свежим олигоклазом (№ 22-25) – 10%. Кварц (15-20%) в виде мелких зерен вкраплен в нематобластовую ткань вокруг гломеропорфировых сростков плагиоклаза, иногда мирмекитизированного на границе с зернами калишпата. Редкие линзовидно-удлиненные порфиробласты решетчатого микроклина обычно составляют около 15%. Темноцветные минералы представлены преобладающей сине-зеленой роговой обманкой (15-20%), иногда в виде крупных пойкилобластовых выделений с мелкими вкраплениями плагиоклаза и кварца. Зеленовато-бурый биотит (5-10%) замещает роговую обманку и образует совместные с ней крупные неправильные по форме скопления размером до 1.5 см в поперечнике. Внутри таких агрегатов изредка встречаются реликты клинопироксена (диаллаг, 2V 40-45°). Аксессуарные минералы представлены сфеном (до 2%), обычно размещенным внутри агрегатов биотита, единичными зернами ильменита, обрастающего сфеном и округлыми выделениями апатита. Вблизи границы с вмещающими гранитогнейсами верхнеламауйского комплекса монцониты преобразованы в линзовидно-полосчатые амфибол-биотитовые гнейсы, но содержание калишпата в них даже ниже, чем во внутренней части массива.

Геохимические особенности. Монцонитам Усть-Монхолинского массива свойственна выдержанность химического состава, слабо изменяющаяся в зависимости от дислокационных преобразований и вторичных изменений. Монцониты умереннощелочные (табл.): содержание SiO₂ около 57%, Na₂O+K₂O 5.8-6.4%, высококалиевые и метаглиноземистые (А/СНК 0.79-0.86, А/НК 1.85-1.86). Характерна двойственность геохимических характеристик пород, которая выражается в сочетании повышенных содержаний как совместимых (К, Ва, Sr), так и несовместимых (Mg, Cr, Ni, Co) элементов, свидетельствующая о корово-мантийном взаимодействии при образовании монцонитов. По отношению к составу примитивной мантии монцониты обеднены Та, Nb, Th, Р, Ti, обогащены К, Ва и, особенно, Pb (рис. 1, а). Характерны повышенные значения отношений К/Nb 3081-4494, V/Cr 1.4-1.6 и низкие значения Rb/Sr 0.07-0.10. По величине отношений Ce/Yb 39-52 и Ta/Yb 0.16-0.2 монцониты на диаграмме Ce/Yb–Ta/Yb [Pearce, 1982] размещаются в поле шошонитов.

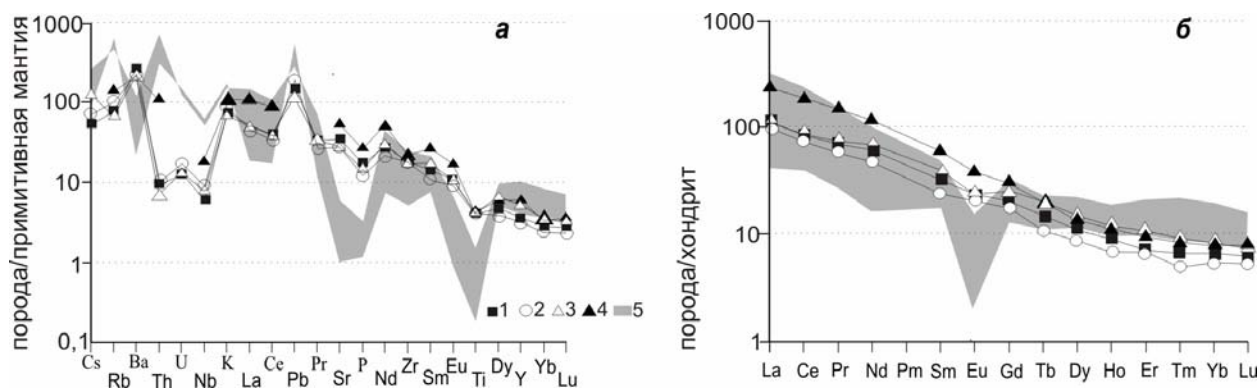


Рис. 1. Мультиэлементные диаграммы для Усть-Монхолинского массива и вмещающих гранитоидов.

При нормировании использованы составы примитивной мантии и хондрита [Sun, McDonough, 1989]. 1-3 – Усть-Монхолинский массив: 1 – беспироксеновые биотит-амфиболовые монцониты; 2 – пироксенсодержащие монцониты центральной части массива; 3 – гнейсовидные монцониты краевой части массива; 4 – средний состав санукитоидов по [Martin et al., 2009]; 5 – поле биотитовых гранитогнейсов и мигматитов верхнеламауйского комплекса, вмещающих Усть-Монхолинский массив.

Геохимические характеристики монцонитов Усть-Монхолинского массива
и типовых санукитоидов

Компоненты	SiO ₂	K ₂ O	MgO	Ni	Cr	Ba	Sr
Ед. измер.	масс. %			г/т			
1	56-57.7	2.0-2.65	3.8-4.6	34-45	89-110	1530-1810	582-733
2	55-70	1.5-5.0	1.5-9	18-82	58-143	822-1712	514-910
Отношения	Na ₂ O/K ₂ O	A/CNK	Mg#	Sr/Y	(La/Yb) _N	(Gd/Er) _N	Eu/Eu*
1	1.43-1.83	0.79-0.86	52-53.5	28-41	13-18	2.39-2.87	0.74-1.02
2	0.5-3	0.8-1.08	45-65	25-44	20-60	2-6	0.65-0.83

1 – монцониты Усть-Монхолинского массива (среднее из 3 проб), 2 – геохимические характеристики типовых санукитоидов по [Helimo et al., 2010; Martin et al., 2009]. Расчет $A/CNK = Al/(Ca + Na + K)$ и $Mg\# = Mg/(Mg + Fe)$ в молекулярных количествах.

Характерно выдержанное содержание редкоземельных элементов (рис. 1, б): $\Sigma P3Э$ 143-180 г/т, умеренный отрицательный наклон кривых распределения P3Э, $(La/Yb)_N$ 13-18, отсутствие или слабая отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu^* 0.92-1.02 и 0.74 в разгнейсованных монцонитах). По геохимическим критериям [Helimo et al., 2010; Martin et al., 2009] (табл.) и с учетом содержания TiO₂ 0.84-0.87%, монцониты Усть-Монхолинского массива соответствуют низкотитанистым санукитоидам. Только содержание легких P3Э и, как следствие, отношение $(La/Yb)_N$ несколько ниже типового по [Martin et al., 2009]. В то же время, содержания (г/т) La 30.4-35.1, Ce 59.7-68.9, Pr 7.05-9.18 и других легких P3Э в монцонитах Усть-Монхолинского массива практически перекрываются со средними величинами (по 50 пробам) в санукитоидах Западно-Карельского и Кольского регионов: La 37.8, Ce 72.8, Pr 8.1 [Halla et al., 2009]. Величина $(La/Yb)_N$ контролируется резидуальным гранатом в процессе плавления [Martin et al., 2009], что дает основание предполагать его низкое содержание при образовании монцонитов Усть-Монхолинского массива.

На дискриминационных диаграммах Na₂O/K₂O–(Ba+Sr), (Gd/Er)_N–MgO, (Ba+Sr)–Er, (Ba+Sr)/1000–Er–1/Er [Halla et al., 2009; Helimo et al., 2010] монцониты Усть-Монхолинского массива однозначно определяются как санукитоиды. На диаграммах с отношениями высокочarged элементов Th/Ta, Th/Hf, Ta/Hf, Th/Yb и Ta/Yb по [Shandl, Gorton, 2002] монцониты размещаются в поле внутриплитных вулканических зон.

Геохимические характеристики окружающих гранитогнейсов и мигматитов верхнеламайского комплекса существенно отличаются от монцонитов Усть-Монхолинского массива (рис. 1). В гранитогнейсах значительно сильнее выражены положительные аномалии K, Rb, Th, Pb, проявлены отрицательные аномалии Ba, Sr и более резкие P и Ti. Характерны широкие вариации $\Sigma P3Э$ 73-408 г/т и «глубокий» Eu-минимум (Eu/Eu^* 0.14-0.39).

Возраст монцонитов. Датирование монцонитов выполнено U-Pb методом по циркону (SHRIMP II). Циркон представлен однотипными розоватыми и коричневыми прозрачными и полупрозрачными призматическими и субидиоморфными кристаллами. Размер зерен 150-400 мкм, коэффициент удлинения 1.5-3.

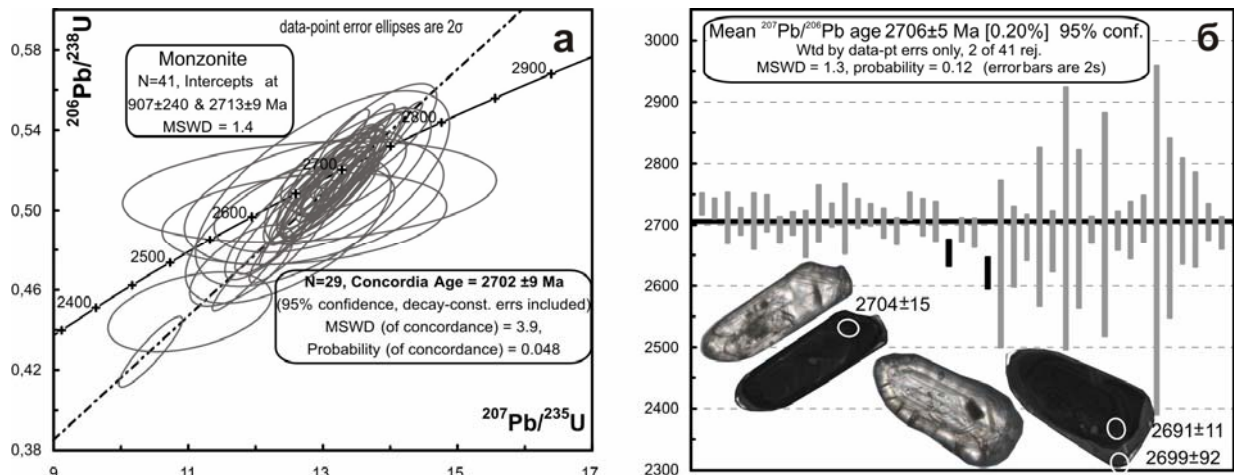


Рис.2. Возраст (SHRIMP II) санукитоидов Усть-Монголинского массива

В нижней части рис. 2, б показаны типовые цирконы из монцитов Усть-Монголинского массива в оптическом и катодоллюминесцентном изображениях с результатами определения возраста в млн лет. Диаметр белых кружков 20 мкм.

В оптическом изображении отчетливо проявлена тонкая концентрическая ростовая зональность, но в катодоллюминесцентном изображении она видна плохо: зональность нарушенная, более грубая и «размытая». В большинстве зерен наблюдаются светло-серые однородные каймы обрастания шириной 10-50 мкм и тонкие (шириной 2-3 мкм) белые каймы и наросты на концах призматических зерен. Внутренние части зерен характеризуются содержаниями U 288-793 г/г, Th 175-644 г/г, отношением Th/U 0.76. Светло-серые каймы беднее U 73-104 г/г и Th 28-60 г/г, отношение Th/U 0.57. Белые наросты и каймы из-за малых размеров не изучены.

Результаты 29 (из 41) анализов образуют кластер с конкордантным возрастом 2702±9 млн лет (рис. 2, а). Близкое значение 2713±9 млн лет дает верхнее пересечение линии дискордии, построенной для всех 41 измерений. Возраст кайм не отличается от возраста внутренних частей кристаллов (рис.2, б – нижняя часть.) Аналогичная дата 2706±5 млн лет получена по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (рис. 2, б), свидетельствуя о хорошей сохранности U-Pb системы изученных цирконов.

Модель формирования низкотитанистых санукитоидов подразумевает взаимодействие тоналит-трондьемит-гранодиоритовых расплавов и мантийных перидотитов [Martin et al., 2009]. Участие мантийного и корового вещества в формировании монцитов Усть-Монголинского массива подтверждается величиной $\epsilon\text{Nd}(T_{2700})$, варьирующей от +3.5 в пироксеносодержащих монцитах до -2.4 в беспироксеновых разностях. Модельный возраст протолита пироксеносодержащих монцитов, рассчитанный по одностадийной и двухстадийной моделям эволюции изотопного состава неодима, совпадает и составляет 3.2 млрд лет. Модельный возраст протолита беспироксеновых монцитов также имеет близкие значения по одно- и двухстадийной моделям и составляет 2.75 млрд лет. Столь существенные вариации изотопного состава неодима могут быть связаны с переменным вкладом древней, вероятно мезоархейской, коры и ювенильного материала в их генезис.

Окружающие гранитогнейсы верхнеламауйского комплекса имеют значительно более молодой U-Pb возраст (SHRIMP II). Для мусковитсодержащих гранитогнейсов он составляет по нашим данным 1858 ± 6 млн лет (СКВО 0.99), для биотитовых гранитогнейсов по данным [Молчанов и др., 2011] 1916 ± 9 млн лет (СКВО 0.009). Гранитогнейсы сформированы за счет переплавления архейской континентальной коры, имеют значительную отрицательную величину $\epsilon\text{Nd}(T_{1850}) -8.5$ и модельный возраст протолита 2.74 млрд лет.

Таким образом, неоархейские монциты Усть-Монголинского массива, классифицируемые как санукитоиды, являются тектоническим останком архейских пород среди протеройских гранитогнейсов. В приустьевой части р. Монголо по данным [Геологическая..., 1985] закартировано еще пять тел того же состава, что и Усть-

Монхолинский массив, на общей площади 20×4 км. Вероятно, такой размер имел неоархейский массив санукитоидов, в настоящее время рассеянный обширными зонами протерозойской гранитизации. Хорошая сохранность изотопных систем в останцах санукитоидов объясняется, видимо, разными физико-механическими и фильтрационными свойствами интрузивных пород и вмещающих гранулитов. Вероятно, более монолитные и крепкие монзониты оказались устойчивее к дислокационным и метасоматическим процессам, чем вмещающие стратифицированные гранулитовые толщи.

Литература

Геологическая карта СССР масштаба 1:200 000. Листы R-49-XIX, XX. – М. – 1985.

Молчанов А.В., Князев В.Ю., Худoley А.К. Тектоно-флюидитные зоны Анабарского щита и их рудносоность // Региональная геология и металлогения. 2011. №47. С. 96-106.

Лутц Б.Г., Оксман В.С. Глубокоэродированные зоны разломов Анабарского щита. – М.: Наука, 1990. – 260с.

Лутц Б.Г., Эринчек Ю.М. Геологическое строение Котуйкан-Монхоольской зоны глубинного разлома на Анабарском щите // Геология и золотоносность докембрия Якутии. Мат. по геол. и полезным ископаемым Якутской АССР. Вып. 19. 1971. С. 101-109.

Смелов А.П., Березкин В.И., Зедгенизов А.Н., Амузинский В.А., Коваль С.Г., Иванов А.С. Новые данные о составе и рудносоности Котуйканской зоны тектонического меланжа // Отечественная геология. 2002. №4. С. 45-49.

Halla J., van Hunen J., Heilimo E. Geochemical and numerical constrains on Neorhean plate tectonics // Precambrian Research. 2009. V. 174. № 1-2. P. 155-162.

Heilimo E., Halla J., Hölttä P. Discrimination and origin of the sanukitoid series: Geochemical constraints from the Neorhean western Karelian Province (Finland) // Lithos. 2010. V. 115. № 1-4. P. 27-39.

Martin H., Moyen J.-F., Rapp R. Sanukitoids and the Archaean-Proterozoic boundary // Transactions of the Royal Society of Edinburgh. 2009. V.100. P. 15-33.

Pearce J. A. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries // In: Thorpe R. S. (ed.) Andesites. NewYork: JohnWiley. 1982. P. 525-548.

Shandl E.S., Gorton M.P. Application of high field strength elements to discriminate tectonic setting in VMS environments // Economic Geology. 2002. V. 97. № 3. P. 629-642.

Sun S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Geol. Soc. Spec. Publ. 1989. № 42. P. 313-345.

ГЕОХИМИЯ ПРОДУКТОВ ГОЛОЦЕНОВЫХ ИЗВЕРЖЕНИЙ ВУЛКАНА ПИК САРЫЧЕВА (ОСТРОВ МАТУА, ЦЕНТРАЛЬНЫЕ КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА).

Дегтерев¹ А.В., Рыбин¹ А.В., Мелекесцев² И.В., Разжигаева³ Н.Г.

¹*Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, г. Южно-Сахалинск,
e-mail: d_a88@mail.ru*

²*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский*
³*Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, г. Владивосток*

В настоящее время тефрохронологические исследования занимают ведущие позиции при реконструкции палеовулканологических и палеогеографических событий голоцена, при чем, как непосредственно в вулканических районах [Брайцева и др., 1978; Braitseva et al., 1997; Ponomareva et al., 2004 и др.], так и за их пределами [Сахно и др., 2010; Rasmussen et al., 2003 и др.]. На территории нашей страны наибольшие успехи в этом направлении достигнуты на Камчатке, где тефрохронологические исследования с целью реконструкции истории эруптивной деятельности действующих и потенциально активных вулканов проводятся с начала 70-х годов. За это время реконструирована история активности большинства голоценовых вулканов полуострова, для наиболее опасных из них составлен и научнообоснован долгосрочный прогноз [Мелекесцев, 2009 и др.].

В отличие от Камчатки, территория Курильских островов в этом отношении изучена слабо: исследованиями по реконструкции вулканической активности затронута лишь южная (Кунашир, Итуруп) и северная (Онекотан, Парамушир) оконечности Курильской островной дуги [Мелекесцев, 2009 и др.; Разжигаева, Ганзей, 2006]. Наиболее существенным пробелом остаются Центральные Курилы – удаленная и труднодоступная группа островов, исследование которой начато только в последние годы, в основном благодаря экспедициям Курильского Биокомплексного проекта [<http://depts.washington.edu/ikip/index.shtml>].

Мощное эксплозивно-эффузивное извержение в. Пик Сарычева (остров Матуа, Центральные Курилы) в июне 2009 г. инициировало начало специальных тефрохронологических и геолого-вулканологических работ, направленных на реконструкцию эруптивной истории вулкана в голоцене [Левин и др., 2010; Degterev et al., 2011]. В данной работе представлены первые результаты изучения вещественного состава голоценовой тефры о. Матуа, проведенного с целью получения представления о характере геохимической эволюции в. Пик Сарычева и идентификации горизонтов транзитных пеплов.

Действующий вулкан Пик Сарычева (48.092°N, 153.20°E, абс. выс. 1446 м) занимает северо-западную часть о. Матуа, расположенного в центральной части Курильской островной дуги. Вулкан построен по типу Сомма-Везувий и состоит из плейстоценового вулкана Матуа с вершинной кальдерой и молодого конуса Пик Сарычева [Горшков, 1967]. Остатки постройки вулкана Матуа к настоящему времени сохранились лишь в юго-восточной части острова. Предполагается, что его северо-западная часть опущена по плоскости сброса. Фундаментом вулканических построек выступают слабодислоцированные вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы, возраст которых, по данным К-Аг-датирования составляет ~1.61 млн лет [Ishizuka et al., 2011].

Голоценовая эруптивная история вулкана Пик Сарычева предварительно подразделена на 3 главных этапа [Левин и др., 2010; Арсланов и др., 2011; Degterev et al., 2011]: (1) кальдерообразующий (поздний плейстоцен-ранний голоцен), (2) «андезитовый» (большая часть голоцена) и (3) «андезибазальтовый» (~500 л.н. – настоящее время).

В историческое время извержения в. Пик Сарычева зафиксированы в 1765±5, 1878-1879, 1923, 1928, 1930, 1946, 1954, 1960, 1976 и 2009 гг. [Горшков, 1967; Андреев и др., 1978]. Последнее из них – мощное эксплозивно-эффузивное извержение вулкана в июне 2009 г. – по ряду своих параметров было сопоставимо с крупнейшими извержениями вулканов Курильской островной дуги в XX веке.

В предлагаемом сообщении представлены первые результаты изучения вещественного состава голоценовой тефры острова Матуа, проведенного с целью получения представления о характере геохимической эволюции вулкана Пик Сарычева и идентификации горизонтов транзитных пеплов.

Материалы получены в ходе совместных экспедиционных работ, проведенных в августе 2010 г. сотрудниками институтов ДВО РАН: Института морской геологии и геофизики, Института вулканологии и сейсмологии, Тихоокеанского института географии [Левин и др., 2010]. Исследования проводились в рамках традиционной методики, разработанной О.А. Брайцевой, И.В. Мелекесцевым, Л.Д. Сулержицким и В.В. Пономаревой для реконструкции эруптивной деятельности действующих и потенциально активных вулканов Камчатки. Принципы методики изложены в многочисленных отечественных и зарубежных публикациях [Брайцева и др., 1978; Braitseva et al., 1997; Ponomareva et al., 2004 и др.].

Всего в ходе полевых исследований было изучено более 10 разрезов почвенно-пирокластического чехла (ППЧ), сформированного в обрамлении вулкана Пик Сарычева в юго-восточной части острова Матуа. По результатам радиоуглеродного датирования, выполненного на факультете географии и геоэкологии Санкт-Петербургского государственного университета, установлено, что ППЧ о. Матуа имеет голоценовый возраст [Арсланов и др., 2011]. В качестве опорного для изучения вещественного состава был выбран разрез (зачистка) в бухте Двойная (№ 45/10, координаты: 48°04.155' с.ш., 153°16.046' в.д.). В нем зафиксирована полная голоценовая летопись эксплозивной активности вулкана Пик Сарычева и найдено наибольшее количество горизонтов тефры (свыше 50).

В позднеголоценовой части разреза идентифицировано два горизонта транзитных пеплов (СКг и Us), которые на территории Центральных Курил, и в частности о. Матуа, ранее были выделены японскими исследователями [Nakagawa et al., 2011]. Первый из них представлен маркирующим пеплом СКг (~2400 л.н.). Его предполагаемый источник находился на острове Итуруп. Второй относится к кальдерообразующему извержению вулкана Ушишир (~1900 л.н.). [Nakagawa et al., 2011]. В среднеголоценовой части разреза авторами обнаружены горизонты тефры (№ 44а, 60, 62), геохимические характеристики которых также позволяют предположить, что их источник находился за пределами о. Матуа.

Химический состав тефры был изучен в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН (г. Владивосток). Определение содержаний H_2O , п.п.п., SiO_2 выполнено методом гравиметрии аналитиком В.Н. Каминской, микроэлементов – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Electron Corporation, США) аналитиками Г.И. Горбач, Е.А. Ткалиной, Н.В. Хуркало.

Основным источником тефры о. Матуа являлся в. Пик Сарычева, действовавший на протяжении всего голоцена. ППЧ, образованный горизонтами его пирокластики, наилучшим образом сохранился в южной части острова, благодаря уплощенному рельефу. Средняя мощность ППЧ, сформированного в результате посткальдерной голоценовой активности в. Пик Сарычева, составляет около 6 м.

По уровню содержания SiO_2 (здесь и далее – содержание петрогенных элементов дается в пересчете на 100% сухого вещества) изученные образцы тефры варьируют в диапазоне от базальтов (48.9 мас. %) до дацитов (65.4 мас. %). Наиболее распространены андезибазальты и андезиты (рис. 1а). На классификационной диаграмме K_2O-SiO_2 составы вулканитов ложатся в поле умереннокалиевой серии (рис. 1б). По соотношению SiO_2-FeO^*/MgO образцы тефры в. Пик Сарычева соответствуют породам толеитовой серии (рис. 1в), за исключением образцов из первой группы. На диаграмме АФМ большинство фигуративных точек попадает в поле известково-щелочных пород, располагаясь вблизи границы, разделяющей эти серии (рис. 1г).

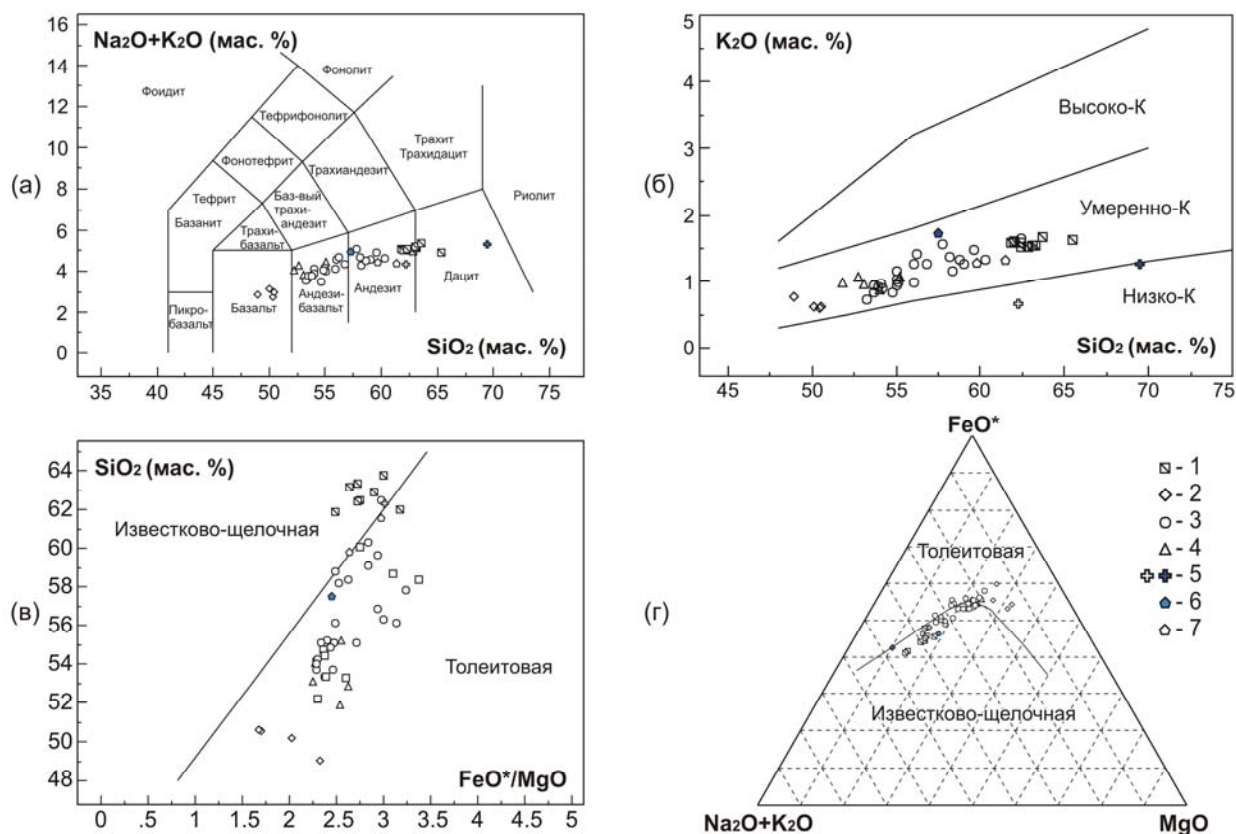


Рис. 1. Классификационные диаграммы для образцов голоценовой тефры о. Матуа: (а) TAS-диаграмма ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) для классификации и номенклатуры вулканических пород [Le Bas et al., 1986]; (б) диаграмма $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [Peccherillo, Taylor, 1976], с изменениями; (в) диаграмма $\text{SiO}_2-\text{FeO}^*/\text{MgO}$ [Miyashiro, 1974]; (г) AFM-диаграмма ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}^*-\text{MgO}$) [Irvine, Bargar, 1971]. 1-4 – тефра в. Пик Сарычева, 5-7 – удаленная тефра, подробное описание в тексте.

С увеличением SiO_2 концентрации щелочей возрастают. Содержания когерентных элементов (Co и V) базальтовой тефры составляют соответственно 27-33 и 269-299 г/т, в андезитовой и дацитовой 7-13 и 90-143 г/т. Обратная картина характерна для большинства некогерентных элементов и литофильных (LILE). Концентрации Rb и Ba в базальтах составляют 9-10 и 151-212 г/т, в андезитах и дацитах 20-32 и 335-487 г/т. Вариации Th и U несколько отклоняются от этой закономерности в отношении образцов базальтовой тефры, которые, несмотря на минимум SiO_2 , не являются наименее обедненными этими элементами. Кроме того, исключение составляет Sr, имеющий обратную зависимость от содержания SiO_2 .

Спектры распределения нормированных значений микроэлементов в изученных образцах тефры проявляют типичные островодужные признаки: относительно высокие концентрации LILE и LREE (легких редкоземельных элементов), при характерных низких значениях HFSE (высокозарядных элементов). Представленные результаты хорошо согласуются с полученными в последнее время данными по геохимии четвертичных вулканитов Курильской островной дуги [Мартынов и др., 2010]. Наблюдаемые незначительные вариации по уровню содержания микроэлементов в выделенных группах тефры отражают ее разный состав (рис. 1а).

Таким образом, на протяжении последних 10 тыс лет вещественный состав эксплозивных продуктов в. Пик Сарычева изменялся от андезитов и дацитов в раннем голоцене через андезиты и андезибазальты, преобладавшие в среднем голоцене, до андезибазальтов – с позднего голоцена по настоящее время включительно. В целом общий тренд эволюции вулканитов имеет антидромную направленность. При этом разновозрастные пепловые прослои образуют единый эволюционный тренд, свидетельствующий об их происхождении в результате одного дифференционного процесса.

Литература

Андреев В.Н., Шанцер А.Е., Хренов А.П. и др. Извержение вулкана Пик Сарычева в 1976 г. // Бюлл. вулканол. станций. 1978. № 55. С. 35-40.

Арсланов Х.А., Мелекесцев И.В., Разжигаева Н.Г. и др. Возраст почвенно-пирокластического чехла и хронология вулканической активности на о. Матуа (Центральные Курилы) в голоцене // Материалы VII Всерос. совещ. по изучению четвертичного периода. Т. 1. Апатиты; СПб.: Рос. акад. наук, Отд. наук о Земле, Комиссия по изуч. четвертич. периода, Геологический ин-т КНЦ РАН, 2011. С. 43-45.

Брайцева О.А., Егорова И.А., Несмачный И.А. и др. Тэфрохронологические исследования как метод изучения закономерностей циклического развития вулкана // Бюлл. вулканол. станций. 1978. № 54. С. 41-52.

Горшков Г.С. Вулканизм Курильской островной дуги. – М.: Наука, 1967. – 287 с.

Левин Б.В., Мелекесцев И.В., Рыбин А.В. и др. Экспедиция «Вулкан Пик Сарычева - 2010» (Курильские острова) // Вестник ДВО РАН. 2010. № 6. С. 152-159.

Мартынов Ю.А., Ханчук А.И., Кимура Дж.-И. и др. Геохимия и петрогенезис четвертичных вулканитов Курильской островной дуги//Петрология. 2010. Т. 18. № 5. С. 1-25.

Мелекесцев И.В. Проблема выявления и диагностики действующих и потенциально активных вулканических образований Курило-Камчатской и Командорского звена Алеутской островных дуг // Вулканология и сейсмология. 2009. № 4. С. 3-29.

Разжигаева Н.Г., Ганзей Л.А. Обстановки осадконакопления островных территорий в плейстоцене-голоцене. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 365 с.

Сахно В.Г., Деркачев А.Н., Мелекесцев И.В. и др. Вулканические пеплы в осадках Охотского моря: идентификация по микро- и редкоземельным элементам // Доклады Академии наук. 2010. Т. 434. № 2. С. 1-8.

Braitseva O.A., Ponomareva V.V., Sulerzhitsky L.D. et al. Holocene key-marker tephra layers in Kamchatka, Russia // Quaternary research. 1997. V. 47. P. 125-139.

Degterev A., Rybin A., Melekestsev I., Razhjigaeva N. Quaternary eruptive history of Sarychev Peak volcano, Matua Island, the Kuriles // 7th Biennial Workshop on Japan-Kamchatka-Alaska Subduction Processes (JKASP-2011), August 25-30, 2011. Petropavlovsk-Kamchatskiy, 2011. P. 75-76.

Irvine, T.N., Baragar, W.R.A. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks // Can. J. Earth Sci. 1971. V. 8. P. 523-548.

Ishizuka Y., Nakagawa M., Baba A. et al. Along-arc variations of K-Ar ages for the submarine volcanic rocks in the Kurile Islands // 7th Biennial Workshop on Japan-Kamchatka-Alaska Subduction Processes (JKASP-2011), August 25-30, 2011. Petropavlovsk-Kamchatskiy, 2011. P. 279-280.

Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram // Journal of Petrology. 1986. V. 27. P. 745-750.

Miyashiro A. Volcanic rock series in island arcs and active continental margins // Am. J. Sci. 1974. V. 274. P. 321-355.

Nakagawa M., Baba A., Ishizuka Y. et al. Tephrostratigraphy of Kuril Islands: evaluation of Holocene eruptive activity of Kuril Arc // 6th Biennial Workshop on Japan-Kamchatka-Alaska Subduction Processes (JKASP-2009), June 22-26, 2009. Fairbanks, Alaska, 2011. P. 260.

Peccerillo A., Taylor S.R. Geochemistry of Eocene calc-alkaline rocks from Kastamonu area, Northern Turkey // Contributions to Mineralogy and Petrology 1976. V. 58. P. 63-81.

Ponomareva V.V., Kyle P.R., Melekestsev I.V. et al. The 7600 (¹⁴C) year BP Kurile Lake caldera-forming eruption, Kamchatka, Russia: stratigraphy and field relationships // Journal of Volc. and Geotherm. Res. 2004. V. 136. P. 199-222.

Rasmussen T.L., Wastegerd S., Kuijpers A. et al. Stratigraphy and distribution of tephra layers in marine sediment cores from the Faeroe Islands, North Atlantic // Marine Geology. 2003. V. 199. P. 263-277.

ПРОБЛЕМА СВЯЗИ ПЕГМАТИТОВ С ГРАНИТАМИ И ТИПЫ ГРАНИТНО-ПЕГМАТИТОВЫХ СИСТЕМ

Загорский В.Е., Макагон В.М.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: victzag@igc.irk.ru

Под гранитно-пегматитовыми системами понимаются участки (объемы земной коры), в которых процессы эволюции кислых расплавов сопровождаются образованием пегматитов. Гранитно-пегматитовые системы объединяют ассоциацию пространственно и (пара)генетически связанных гранитов, пегматитов, сингранитных и синпегматитовых метасоматитов. Поскольку пегматиты образуются в очень широком диапазоне геологических и термодинамических условий, особенности их связи с гранитами характеризуются значительным разнообразием. Если для сингенетических внутригранитных флюоритохрусталеносных миароловых (камерных) пегматитов тесная пространственная и генетическая связь с гранитами является характерной геологической особенностью, то в полях редкометалльных и слюдоносных пегматитов их связь с гранитами иногда очень ослаблена и даже проблематична, хотя в генетическом аспекте она всё же подразумевается. Традиционно большинством исследователей считается, что пегматитовые расплавы формируются на основе гранитной магмы в качестве её эманационно-кристаллизационного остатка. Однако возможности этой модели трансформации гранитной магмы в пегматитовую магму оказываются явно недостаточными для удовлетворительного объяснения широкого разнообразия и неоднозначности характера связи пегматитов с гранитами. Решение вопроса о «материнских» (пегматитоносных) гранитах часто основывается на пространственной близости пегматитов к тому или иному массиву гранитов, однако при отсутствии надежных изотопно-возрастных датировок для тех и других оно нередко оказывается ошибочным. Имеющиеся материалы позволяют выделить 4 варианта (сценария) пространственно-временных и генетических взаимоотношений пегматитов с гранитами, т.е. 4 типа гранитно-пегматитовых систем [Zagorsky, 2009].

Тип I. Для многих пегматитовых полей геохронологические данные указывают на значительный временной разрыв между формированием так называемых пегматитоносных гранитов и пространственно ассоциирующих с ними пегматитов. В наибольшей степени это характерно для полей с редкометалльной, в меньшей степени – с редкометалльно-редкоземельной геохимической специализацией. В разных регионах временной разрыв между гранитами и пегматитами колеблется от нескольких десятков до сотен миллионов лет. Крупное Гольцовое поле сподуменовых пегматитов в Урикско-Ийском грабене пространственно ассоциирует с Зимовнинским массивом гранодиоритов саянского комплекса, а Вишняковское поле танталоносных сподумен-петалитовых пегматитов в Елашском грабене – с Елашско-Тенишетским массивом гранодиоритов-низкощелочных гранитов того же комплекса. Для гранитов комплекса U-Pb методом получен возраст 1.86 млрд лет [Левицкий и др., 2002], тогда, как сподуменовые пегматиты Гольцового поля датируются Rb-Sr-методом в 1.69 млрд лет, а сподумен-петалитовые пегматиты Вишняковского месторождения – 1.49 млрд лет [Макагон и др., 2000], т.е. разница в возрасте между «саянскими» гранитами и пегматитами составляет 170 и 370 млн лет соответственно. Еще более значительный временной разрыв (около 1 млрд лет !) установлен для щелочных гранитов и пространственно тесно ассоциирующих с ними амазонитовых пегматитов в Кейвской структуре Кольского полуострова, обладающих близкой редкометалльно-редкоземельной геохимической специализацией, свойственной комплексам щелочных гранитоидов. Возраст щелочных гранитов – 2.67 млрд лет, тогда как возраст амазонитовых пегматитов – 1.67-1.7 млрд лет [Ветрин, Родионов, 2009]. В таких случаях возможно и необходимо выделять *самостоятельный пегматитовый этап* в истории магматизма пегматитоносных структур.

Тип II характеризуется *парагенетической связью пегматитов с гранитами при последовательном их внедрении* из одного или нескольких взаимосвязанных очагов в пределах единой магматической колонны. Примером может служить редкометалльная Завитинская полихронная гранитно-пегматитовая система в Восточном Забайкалье, для разных типов пород которой получены изотопно-возрастные данные U-Pb-методом [Загорский и др., 2011]. В ее пределах по структурно-текстурным особенностям, минеральному и химическому составам выделено три разновозрастных разновидности гранитов, объединяемых обычно в кукульбейский магматический комплекс: 1) порфировидные амфибол-биотитовые и биотитовые граниты (адамеллиты) (169.0±3.0 млн лет); 2) неравнозернистые двуслюдяные субщелочные граниты-лейкограниты (147.5±3.1 млн лет); 3) равнозернистые, участками мелкопегматоидные мусковитовые (иногда двуслюдяные) гранатсодержащие субщелочные граниты-лейкограниты (140.0±3.0 млн лет).

Таблица 1. Состав гранитоидов в разных типах гранитно-пегматитовых систем

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	68.02	70.06	74.33	61.68	66.47	66.29	66.64	69.32	74.98
TiO ₂	0.72	0.59	0.28	0.80	0.56	0.55	0.63	0.53	0.14
Al ₂ O ₃	14.56	12.54	11.15	14.84	15.06	17.14	15.18	14.58	13.10
Fe ₂ O ₃	4.39	6.03	3.78	7.03	5.83	3.85	5.13	4.72	2.72
MnO	0.06	0.10	0.05	0.09	0.06	0.07	0.07	0.07	0.05
MgO	1.21	0.34	0.05	3.77	1.75	1.10	1.84	1.60	0.43
CaO	2.81	1.97	0.40	4.49	2.98	2.52	3.32	3.03	0.81
Na ₂ O	3.88	3.39	4.15	3.76	3.38	4.40	4.14	4.02	3.53
K ₂ O	3.55	4.44	4.81	2.56	3.46	1.78	1.66	2.61	4.13
P ₂ O ₅	-	-	-	0.24	0.16	0.24	0.16	0.12	0.01
П.п.п.	-	-	-	0.80	0.21	0.87	1.03	0.68	0.36
B	-	-	-	10	25	4	20	10	11
F	-	-	-	1860	815	1500	650	500	400
Li	13.8	34.9	80	120	95	305	38	33	30
Rb	84	126	252	149	152	146	85	105	235
Cs	-	0.5	3.4	20	8	24	5	7.9	21
Be	2.2	6.2	9.5	2.3	1.4	10.7	2.6	2.2	3.0
Sn	4	8.9	9.8	5.8	8.5	75	3.4	2.1	5.3
Sr	300	300	133	310	410	1560	320	335	110
Ba	700	1232	598	510	900	2000	910	565	1200
Pb	13	23	28	24	35	34	14	12.8	19
Zn	100	128	158	99	100	100	63	71	74
Ni	20	-	5.7	75	47	14	15	18.6	2.8
Co	18.5	-	-	24	17	7.8	11	10.8	1.0
Cr	60	2.2	0.3	240	71	18	18	27.4	3.3
V	87.5	10	0.7	100	68	36	42	59.2	1.0
Sc	-	-	-	24	13	8	11	9.8	2.7
La	33	70	87	14.3	21	93	49	38	65
Ce	76	148	169	38	50	208	83	74	117
Nd	46	78	79	28	23	71.1	27	33	55
Yb	7.0	10	12	2.06	1.97	1.19	1.5	1.88	4.1
Y	29	32.4	278	16	14.4	15.5	18	17	37
Ta	8	16.9	8.8	0.5	2.2	0.9	0.9	1.31	1.2
Nb	19	36.9	44.8	10.6	10.6	13.9	7.6	9.1	16
Zr	284	1092	715	210	224	167.5	170	185	275
Hf	-	-	12.8	6.5	7.1	4.7	5.5	5.0	7.7

Продолжение таблицы 1

Компонент	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	67.90	73.50	73.50	74.60	71.64	72.24	5.75	75.22
TiO ₂	0.43	0.11	0.03	0.04	0.36	0.23	0.0	0.08
Al ₂ O ₃	16.00	15.00	15.50	15.20	14.59	14.63	13.38	13.99
Fe ₂ O ₃	3.16	1.36	0.96	1.01	2.54	2.03	1.1	1.10
MnO	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.09	0.17
MgO	1.25	0.17	0.11	0.11	0.65	0.41	0.12	0.13
CaO	2.38	0.64	0.51	0.56	1.78	1.38	0.69	0.61
Na ₂ O	4.10	3.87	4.67	5.31	3.79	3.73	3.93	3.83
K ₂ O	3.52	4.43	4.11	2.25	4.11	4.78	4.40	4.57
P ₂ O ₅	0.16	0.18	0.29	0.11	0.12	0.08	0.03	0.04
П.п.п.	0.80	0.60	0.37	0.57	0.34	0.39	0.25	0.36
B	33	6	22	41	16	21	11	20
F	1100	1300	1000	1600	676	707	435	579
Li	76	222	83	116	40	70	54	94
Rb	170	413	339	248	153	163	263	441
Cs	20	34	33	12	5.1	13	6.5	12
Be	4.7	18	8.0	9.6	2.8	4.1	3.2	6.1
Sn	5.2	34	21	26	2.3	4.8	2.7	11
Sr	700	71	80	33	352	208	90	41
Ba	920	180	177	48	934	711	176	85
Pb	29	26	23	12	35	36	46	38
Zn	47	50	34	36	52	45	28	21
Ni	20	7.4	4.4	4.4	5.8	6.1	7.0	4.3
Co	12	1.0	1.0	1.4	6.5	4.0	2.1	<1
Cr	68	10	5.5	8.4	8.7	6.8	7.0	3.7
V	32	6.2	3.4	2.2	22	14	5.3	5.0
Sc	14	2.3	1.5	3.1	6.3	6.0	5.8	8.4
La	3.9	55	18	2.27	22		17	8.7
Ce	39	116	38	5.80	54		35	1.8
Nd	4.06	42	13	1.95	18		16	1.9
Yb	0.53	0.44	0.92	0.73	0.96		1.97	2.0
Y	4.09	5.11	7.58	6.33	9.7		24	25
Ta	1.4	6.0	8.8	9.7	0.7	1.1	0.8	7.3
Nb	8.1	19	22	39	12	14	11	48
Zr	201	56	34	41	236	157	98	63
Hf	5.	1.7	0.9	1.1	3.8	3.3	3.7	2.3

Примечание. 1-9 – тип I: 1-3 – Кейвы: 1–авгит-лепидомелановые гранодиориты; 2 – порфиroidные лепидомелан-феррогастингситовые граниты; 3–арфведсонит-эгириновые и эгирин-арфведсонитовые граниты; 4-6 – Гольцовое поле, Зимовнинский массив: 4 – диориты, 5 – гранодиориты, 6 – малые интрузии гранодиоритов; 7, 8 – Вишняковское поле, Елашко-Тенишетский массив: 7 – гранодиориты, 8 – низкощелочные граниты; 9 – Вишняковское поле, Топорокский массив, рапакивиподобные граниты; 10-14 – тип II, Завитинское поле: 10 – биотитовые граниты, 11 – двуслюдяные граниты, 12, 13 – пегматоидные « калиевые» (12) и «натриевые» (13) граниты; 14-17 –тип III, Малханское поле: 14, 15 – биотитовые граниты Большереченского (14) и Орешного (15) массивов, 16, 17 – лейкограниты Большереченского (16) и Орешного (17) массивов. Прочерк – нет данных. Источники: 1-3 – [Батиева,1976], 4-9 – [Макагон, оригинальные данные], 10-13 – [Загорский, Кузнецова, 1990], 14-17 – [Загорский, Перетяжко, 1992].

По тем же признакам выделено четыре типа пегматитовых образований: гранит-пегматиты (тип 1); неравнозернистые (до блоковых) калишпатовые либо двуполевошпатовые (тип 2); существенно альбитовые (тип 3); полосчатые сподумен-альбитовые аплит-пегматиты (тип 4). Пегматиты 1 и 2 типов очень тесно ассоциируют с малыми телами мусковитовых гранитов-лейкогранитов и имеют одинаковый (в пределах ошибки определения) с ними возраст (139.6 ± 3.1 млн. лет), тогда как сподуменовые пегматиты 4 типа существенно моложе (129.6 ± 2.7 млн лет) [Загорский и др., 2011].

Типу III свойственна *тесная связь пегматитов с конкретными гранитными массивами* при одинаковом возрасте гранитов и пегматитов. Генетическая связь между гранитами и пегматитами в таких системах, если пользоваться терминологией родственных отношений, реализуется не по схеме «родители–дети», а по схеме «братья–сестры». Пегматиты здесь не являются результатом внутрикамерной дифференциации в объеме гранитного массива. В этих случаях расплавы пегматитоносных, как правило, двуслюдяных и/или мусковитовых гранитов и пегматитов, являясь продуктами эволюции кислой магмы в глубинных магматических очагах, внедряются на более высокие уровни коры совместно. В качестве примера может служить Малханская гранитно-пегматитовая система в Центральном Забайкалье, возраст гранитов и пегматитов которой полностью перекрывается в интервале 123.8-127.6 млн лет [Загорский, Перетяжко, 2010].

IV тип представляет вариант прямой генетической связи с образованием небольших объемов преимущественно шлировых пегматитов в результате внутрикамерной дифференциации гранитной магмы на уровне становления массивов.

Масштабы процессов пегматитообразования снижаются от I к IV типу систем. Для I типа характерны укороченные тренды дифференциации гранитов, а наиболее длинные и сложные тренды, с широким фациально-фазовым разнообразием пород – для систем II типа (табл.). В системах III типа наблюдается постепенное обогащение гранитов гранитофильными редкими элементами по мере приближения к пегматитовым полям.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-05-00964-а.

Литература

Батиева И.Д. Петрология щелочных гранитоидов Кольского полуострова. – Л.: Наука, 1976. – 224с.

Ветрин В.Р., Родионов Н.В. Геология и геохронология неархейского анорогенного магматизма Кейвской структуры Кольского полуострова // Петрология. 2009. Т.17. №6. С.578-600.

Загорский В.Е., Бескин С.М., Шокальский С.П. Литиеносные пегматиты Восточного Забайкалья // Литий России: минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 51-55.

Загорский В.Е., Кузнецова Л.Г. Геохимия сподуменовых пегматитов и щелочно-редкометалльных метасоматитов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 140с.

Загорский В. Е., Перетяжко И.С. Первые результаты $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования Малханской гранитно-пегматитовой системы: геодинамические следствия // Доклады Академии наук. 2010. Т. 430. № 5. С. 658-661.

Загорский В.Е., Перетяжко И.С. Пегматиты с самоцветами Центрального Забайкалья. – Новосибирск: Наука, 1992. – 224с.

Левицкий В.И., Мельников А.И., Резницкий Л.З. и др. Посткинематические раннепротерозойские гранитоиды юго-западной части Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2002. т. 43. № 8. С. 717-731.

Макагон В.М., Лепин В.М., Брандт С.Б. Рубидий-стронциевое датирование редкометалльных пегматитов Вишняковского месторождения // Геология и геофизика. 2000. № 12. С. 1783-1789.

Zagorsky V.Ye. On emplacement of compositionally heterogeneous pegmatite melts: petrogenetic implications // Estudios Geológicos. 2009. V. 19(2). P. 365-369.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И ЭВОЛЮЦИЯ СРЕДЫ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗОВ УЛЬТРАГЛУБИННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ (МЕСТОРОЖДЕНИЕ САО-ЛУИС, БРАЗИЛИЯ)

Зеденизов¹ Д.А., Рагозин¹ А.Л., Шацкий^{1,2} В.С., Каги Х.³

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева, г. Новосибирск, e-mail: zed@igm.nsc.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: shatsky@igc.irk.ru*

³*Геохимический исследовательский центр, Университет Токио, г. Токио, Япония,
e-mail: kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp*

На протяжении многих лет для характеристики глубинных зон Земли обычно используются теоретические модели, основанные на результатах экспериментальных петрологических исследований и сейсмологических данных. Мантийные образцы с глубины свыше 400 км были недоступны до недавнего времени, когда были описаны алмазы, содержащие минеральные ассоциации, для образования которых необходимы температура и давления, соответствующие условиям на глубинах свыше 660 км. В данном случае алмаз является уникальным геологическим объектом, т.к. этот минерал в течение длительного времени способен сохранять в виде включений в неизменном виде материал, захваченный им в процессе роста. В связи с этим нами были исследованы алмазы из известного месторождения Сао-Луис (Бразилия), содержащие макро- и микровключения, образование которых происходило на глубине сейсмически определяемой переходной зоны и нижней мантии. На основе полученных результатов рассмотрены особенности состава и эволюции вещества сублитосферной мантии и связанных с ними процессов алмазообразования.

В результате проведенных исследований установлено, что большинство изученных нами кристаллов из месторождения Сао-Луис представлено полуокруглыми индивидами со следами частичного растворения. Кроме того, значительную часть алмазов месторождения составляют сростки неправильной формы. В большинстве случаев алмазы из месторождения Сао-Луис имеют зональное внутреннее строение. По данным ИК спектроскопии содержание азота в пределах одного кристалла может варьировать от 0 до 500 ppm. Для всех кристаллов отмечена прямая корреляция содержания азота и водорода. Такая зависимость свидетельствует о сходных условиях вхождения азота и водорода в виде структурных примесей в ультраглубинных алмазах. Содержание азота и водорода в отдельных кристаллах в процессе роста может как увеличиваться, так и уменьшаться. Это свидетельствует о том, что рост кристаллов мог происходить как в закрытой, так и в открытой системах. Отличительной особенностью изученных алмазов является экстремально высокая степень агрегации азотных дефектов (90-100 % V1).

Определение изотопного состава углерода в алмазах ультраглубинного происхождения показало их значительные вариации от 2,6 до -25,3 ‰ $\delta^{13}\text{C}$. При этом во многих кристаллах также отмечены локальные вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ (в отдельных кристаллах до 12 ‰ между разными зонами). По данным изучения изотопного состава углерода можно выделить 4 группы алмазов: (i) алмазы со значениями $\delta^{13}\text{C}$, соответствующими среднемантийному диапазону, характерному для большинства алмазов, и в которых изотопный состав углерода значительно не меняется; (ii) алмазы, в которых $\delta^{13}\text{C}$ в периферийной зоне уменьшается на 5-7 ‰ от среднемантийных значений (-5‰) в центральной части кристаллов; (iii) алмазы с облегченным изотопным составом углерода (-12÷-17‰), в которых значение $\delta^{13}\text{C}$ к краям кристаллов увеличивается на 2-5 ‰; (iv) алмазы с легким изотопным составом углерода (-20÷-25‰) в центре, в которых значение $\delta^{13}\text{C}$ к краям кристаллов увеличивается до 12 ‰.

Среди минеральных включений в исследованных алмазах более 50% процентов составляют мейджоритовые гранаты эклогитового парагенезиса (\pm клинопироксен), CaSi-перовскит (\pm CaTi-перовскит) и алюмосиликатные фазы с переменным соотношением Al и Si. Часто также встречаются включения MgSi-перовскита, ферропериклаза (mg# 20-85), TAPP (тетрагональный гранат пиропового состава), коэсита и Fe-сульфидов. По данным КР-

спектроскопии установлено, что включения сохраняют высокое остаточное давление (>30 кбар по смещению пиков коэсита). Отмечены редкие включения, представленные ассоциацией шпинель+Na-силикат, а также магнетитом, ильменитом, металлическим железом, рутилом, цирконом.

Для характеристики состава и эволюции минералообразующей среды алмазов месторождения Сао-Луис было проведено изучение флюидсодержащих микровключений. Установлено, что вода и карбонаты не являются основными компонентами захваченных микровключений в алмазах ультраглубинного происхождения. Лишь в редких случаях в спектрах ИК поглощения отмечается присутствие карбонатных и силикатных фаз. Валовый состав главных микровключений показывает преобладание Ca, Fe и Al и существенное обеднение Mg. Для редких элементов в целом характерно обогащение Ti и V и обеднение Sr, LREE и Ni.

Таким образом, впервые установлено, что большая часть исследованных алмазов из месторождения Сао-Луис имеет многостадийную историю роста со значительно меняющимися условиями роста. Предельно высокая степень агрегации азота в суперглубинных алмазах является следствием их сверхглубинного образования при высоких температурах, а не длительного пребывания в мантии. При крайне редкой встречаемости среди включений в алмазах месторождения Сао-Луис обычных минералов мантийных пород (оливина, граната, энстатита и др.), полученные нами оригинальные результаты позволяют сделать вывод о преобладающей роли субстратов, обогащенных Ca, Fe, Si и Al. Наиболее вероятным источником таких субстратов могут быть глубоко субдуцированные породы метасоматизированной океанической литосферной плиты. В нескольких алмазах из Сао-Луис нам удалось обнаружить многочисленные микровключения, подобно тем, которые представляют материал материнской среды в волокнистых алмазах, образовавшихся в субконтинентальной литосферной мантии. ИК спектроскопия показывает, что, в отличие от литосферных алмазов, вода и карбонаты не являются основными компонентами микровключений в суперглубинных алмазах. Результаты исследований методами просвечивающей электронной микроскопии позволяют предположить, что микровключения могут содержать вещество с легким атомным весом содержащихся в нем элементов (например, CH₄ или H₂). Это свидетельствует о существенно восстановительных условиях среды кристаллизации таких алмазов.

Необычные минеральные ассоциации, которые отнесены к фазам переходной зоны и нижней мантии, были описаны ранее в алмазах из россыпей реки Сао-Луис в Бразилии [Kesson, Fitzgerald, 1991; Harte et al., 1999]. Согласно опубликованным данным, практически все включения в алмазах из россыпей провинции Джуина в Бразилии (Сао-Луис, Мутум, Вермельо и Корриго-Чикория) относятся к нижнемантийной перидотитовой ассоциации [Kaminsky et al., 2001]. Полученные нами результаты по месторождению Сао-Луис свидетельствуют о преобладающей роли алмазоносных пород, обогащенных Ca, Fe, Si и Al. Согласно опубликованным данным алмазы эклогитового парагенезиса также широко распространены и в других месторождениях алмазов ультраглубинного происхождения [Brenker et al., 2005; Vulanova et al., 2010], в то время, как они составляют незначительную долю в большинстве месторождений литосферных алмазов. Взаимосвязь между алмазами из эклогитов верхней мантии и переходной зоны и алмазами из перидотитов нижней мантии позволяет по-новому оценить состав и строение мантии и образование алмазов.

С учетом данных по датированию включений высказано предположение, что образование сублитосферных алмазов связано с начавшимся в позднем мезозое погружением океанической плиты в западной части тогда еще суперконтинента Гондвана [Harte, Richardson, 2012]. Для включений рутила и циркона определен возраст (Pb/U), который составил 460-465 Ma и 418-512 Ma соответственно. Проведенное нами датирование по включениям циркона и рутила показывает, что существуют алмазы, для которых возраст субстрата соответствует более раннему периоду. Согласно имеющимся данным в это время происходила субдукция в восточной части Гондваны. Предполагается также, что

кимберлитовый вулканизм и распад суперконтинента могут быть связаны с влиянием мантийного плюма, который зарождается на границе ядро-мантия [Torsvik et al., 2010]. Именно с плюмом может быть связано образование железистых алмазообразующих сред, в то время, как наиболее вероятным источником карбонатизированных Са-силикатных расплавов являются метасоматизированные породы погружающейся на глубину нижней мантии океанической плиты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения Российской академии наук (интеграционный проект №16).

Литература

Brenker F.E., Vincze L., Vekemans B., Nasdala L., Stachel T., Vollmer C., Kersten M., Somogyi A., Adams F., Joswig W., Harris J.W. Detection of a Ca-rich lithology in the Earth's deep (>300km) convecting mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 236. P. 579-587.

Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // *Contrib. Miner. Petrol.* 2010. V. 160. P. 489-510.

Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T., Watt G.R., Wilding M.C. Lower mantle mineral associations in diamonds from São Luiz, Brazil / In Fei Y. et al., eds., *Mantle petrology: Field observations and high pressure experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd*: Houston, Texas, The Geochemical Society. 1999. P. 125-153.

Harte B., Richardson S. Mineral inclusions in diamonds track the evolution of a Mesozoic subducted slab beneath West Gondwanaland // *Gondwana Res.* 2012. V. 21. P. 236-245.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R.M., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryayev A.A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V. 140. P. 734-753.

Kesson S.E., Fitzgerald J.D. Partitioning of MgO, FeO, NiO, MnO and Cr₂O₃ between magnesian silicate perovskite and magnesiowuestite: implications for the origin of inclusions in diamond and the composition of the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1991. V. III 236. P. 229-240.

Torsvik T.H., Burke K., Steinberger B., Webb S.J., Ashwal L.D. Diamonds sampled by plumes from the core-mantle boundary // *Nature.* 2010. V. 466. P. 352-355.

О МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ КИМБЕРЛИТОВЫХ ДИАТРЕМ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ ДАЕК

Зинчук Н.Н.

Западно-Якутский научный центр АН РС(Я), г. Мирный,
e-mail: nnzinchuk@rambler.ru

Минералого-геохимические особенности кимберлитов трубчатого типа и связанных с ними даек наиболее показательно можно рассмотреть на примере диатремы *Мир*, которая вместе с трубками Спутник, Дачная и системой даек приурочена к Параллельному глубинному разлому в Мало-Ботуобинском алмазоносном районе Сибирской платформы, который довольно четко фиксируется магнитной и гравиметрической съемками на участках, где по разлому внедрились диабазы или произошли существенные смещения пород. Трубка Мир на поверхности имеет форму овала со слабым пережимом примерно в средней части. Размер её по длинной оси, ориентированной в северо-западном направлении, – 490 м, по короткой – 320 м. До глубины 200 м трубка представляет собой типичную воронку, глубже – цилиндрическое тело с незначительным сужением книзу, а затем на глубине 900-1000 м от поверхности она переходит в серию подводящих даек. Трубка прорывает терригенно-карбонатные и галогенно-карбонатные породы ордовика и кембрия, два силла (на глубине 500 и 1100-1200 м мощностью соответственно 12-34 и 70 м) и дайку диабазов позднедевонского возраста. Процесс становления трубки Мир сопровождался формированием диапировой структуры. Размеры брахиантиклинального поднятия достигают 1.5 км в поперечнике, ориентировка его совпадает с направлением длинной оси трубки. Верхние горизонты трубки Мир образовались в результате трехфазного внедрения кимберлитового расплава. Кимберлитовые брекчии первой фазы слагают большую часть северо-западной половины трубки. Кимберлитовые брекчии второй фазы на уровне современного эрозионного среза локализованы в юго-восточной части трубки и инъецируют брекчии северо-западной половины трубки. Кимберлитовые породы третьей фазы формируют на юго-востоке трубки вытянутое в северо-западном направлении дайковидное тело размером 30×120 м. Контакты этого тела с вмещающими кимберлитовыми брекчиями секущие, в зоне контакта широко развита сульфидная вторичная минерализация. Кроме упомянутых трех фаз кимберлитовых брекчий, образование которых происходило в результате последовательного внедрения самостоятельных порций кимберлитового расплава из эволюционирующего магматического очага, вдоль контакта с вмещающими породами почти повсеместно отмечаются своеобразные кимберлитовые брекчии, названные нами экзоконтактовыми. Мощность их непостоянна и колеблется от 5-10 до 40-50 м. Эндоконтактовые брекчии не связаны с самостоятельной фазой формирования тела, а представляют собой своеобразные фациальные разновидности вышеописанных кимберлитовых брекчий, возникновение которых обусловлено повышенным содержанием ксеногенного материала вмещающих пород и влиянием на кимберлиты постмагматических растворов. Эта зона кимберлитовых пород наиболее интенсивно карбонатизирована и насыщена (до 35-60%) ксенолитами терригенно-карбонатных пород. Интересна зона кимберлитовых пород, разделяющая породы первой и второй фаз внедрения. Она имеет ширину до нескольких десятков метров и характеризуется высокими концентрациями рифов вмещающих пород, размеры которых достигают первых десятков метров. Эта зона совпадает с пережимом трубки, рассекая её в почти меридиональном направлении на две части.

Слабо измененные породы трубки Мир отличаются высокой магнизиальностью, повышенным содержанием K_2O и Na_2O , а также низким Cl . Последнее исключает возможность присутствия в породе значительного количества галита, который мог бы быть источником натрия. Концентратором последнего в породе служит, по-видимому, шортит – $Na_2Ca_2(CO_3)_3$, идентифицированный рентгенометрическими исследованиями, а возможно и земкорит. Шортитовый кимберлит представляет собой массивную крупнопорфировую

породу темно-серого цвета с незначительным количеством ксенолитов перекристаллизованных глинистых известняков. Главной составной частью кимберлита являются практически неизменные зерна оливина двух генетических групп, составляющие примерно 40-50% объема породы. Оливин первой группы образует относительно крупные выделения (4-10 мм) округлой или овальной формы, представляющие собой продукты дезинтеграции оливиновых пород верхней мантии. Возможно, некоторое количество оливина, отнесенное к первой группе, кристаллизовалось непосредственно из магматического расплава в глубинных условиях. Оливин второй группы слагает овальные или со следами идиоморфизма выделения размером 0.1-0.5 мм. Подавляющее большинство оливина этой группы кристаллизовалось непосредственно из кимберлитового расплава при подъеме его в земную кору и в момент застывания расплава в диатремах. Оливин обеих групп очень слабо серпентинизирован или вообще не подвержен этому процессу. В слабо серпентинизированных участках серпентин формирует узкие каймы на периферии зерен, что приводит к возникновению неровных зубчатых краев последних. Иногда серпентин образует тонкие прожилки внутри зерен оливина. Основная масса представлена агрегатами шортита, флогопита, серпентина, карбоната с небольшим количеством рудных минералов. Кроме чешуйчатых агрегатов, флогопит образует также пластинчатые выделения размером 0.2-0.5 мм светло-коричневого цвета. Кальцит выделяется в виде лейст, лапчатых зерен и микроагрегатных обособлений. Нахождение блока неизменных кимберлитов среди пород, сильно переработанных вторичными процессами, – явление довольно оригинальное. При этом следует отметить, что неизменный кимберлит трубки Мир близок к слабо серпентинизированному кимберлиту восточного тела трубки Удачная, отличаясь низким содержанием карбонатной составляющей и повышенным – флогопита.

Небольшие участки на глубоких горизонтах трубки Мир сложены атакситовым кимберлитом, представляющим собой песчаниковидную породу, нередко слоистой текстуры. По внешнему виду она напоминает осадочно-вулканогенные образования верхних горизонтов трубки Юбилейная (Далдыно-Акакитский алмазоносный район). Это порода зеленовато-серого цвета, иногда пятнистая (чередуются участки светло- и темно-серого цвета), сложенная обломками и целыми псевдоморфозами серпентина по оливину (60-70%), единичными обломками осадочных пород, пластинчатыми и пакетобразными кристаллами хлоритизированного флогопита, редкими оскольчатыми зернами граната и пикроильменита. Обломочный материал четко дифференцирован по размеру (0.5-3 мм, редко крупнее). Цементом обломков являются серпентин-карбонатные агрегаты. Атакситовые разновидности кимберлитов представляют собой отсортированную обломочную породу, в которой основным является кимберлитовый материал, в то время, как осадочно-вулканогенные образования кратерной фации, которые иногда отождествляются с атакситовыми кимберлитами, состоят из дезинтегрированного материала вмещающих пород и очень малого количества обломков кимберлитов. Довольно интересными по составу являются кимберлиты, слагающие внутритрубочные дайки. Одна из таких, мощностью до 1.7 м, вскрыта в трубке Мир на глубине 880 м, залегая среди блока слабо серпентинизированного кимберлита. Порода имеет темно-серый, почти черный цвет, порфировую структуру и ориентированную текстуру, обусловленную субпараллельным расположением порфировых выделений оливина, а также чешуек флогопита в карбонат-серпентиновой основной массе. В дайковом кимберлите, в отличие от вмещающей его кимберлитовой брекчии, отсутствуют ксенолиты осадочных пород, родственные включения, а также крупные выделения граната, оливина и пикроильменита. Основная масса имеет серпентин-карбонатный состав и содержит повышенное количество пирроаурита, мелких чешуек флогопита и зерен магнетита.

Кимберлитовая трубка *Спутник* расположена в логе Хабардина в 131 м на северо-восток от трубки Мир. Вмещающими породами на уровне современного среза служат отложения нижнего ордовика мощностью 270-280 м. Глубже трубку окружают породы кембрийского возраста. Размер трубки в плане 140×90 м, форма её овальная, длинная ось вытянута в северо-западном направлении. В вертикальном разрезе трубка быстро

выклинивается, переходя на глубине 330 м в подводящую дайку мощностью 15 м, а на глубине 375 м – в систему даек мощностью 2-3 м. Эти дайки под трапповым силлом объединяются в более мощную дайку – подводящий канал северо-западной ориентировки. Содержание ксенолитов вмещающих пород в кимберлитах трубки повышено. Особенно много обломков пород, зерен кварца и полевого шпата. Довольно часто встречаются измененные ксенолиты траппов. По степени выветрелости и постмагматических изменений среди кимберлитовых пород трубки выделяется несколько разновидностей. По величине псевдоморфоз по оливину и обломков вмещающих пород выделяются мелко – (0.5-2.0 мм) и среднеобломочные (3-15 мм) кимберлитовые брекчии, содержащие зерна пироба, пикроильменита, хромшпинелида и хромдиопсида. Связующая масса представлена тонкозернистым серпентин-карбонатным агрегатом. По составу пироб очень близок к таковому трубки Мир, за исключением более низкого содержания пироба эклогитового парагенезиса и более высокого – алмазной ассоциации. Пикроильмениты упомянутых трубок также во многом схожие по составу. Среди их зерен установлено повышенное содержание ферримагнитной разности. Химический состав кимберлитовых пород трубки Спутник характеризуется несколько повышенным (по сравнению с породами трубки Мир и других диатрем района) содержанием SiO_2 , Al_2O_3 и CaO , что связано с контаминацией кимберлитами материала вмещающих пород, кварца, полевых шпатов и глинистого вещества. Содержание алмазов в трубке Спутник значительно ниже, чем в трубке Мир. Преобладают среди них октаэдрические кристаллы (до 64%), но значительную часть составляют кристаллы ромбододекаэдрического (16%) и комбинационного (до 23%) габитусов.

Карьером около трубок Мир и Спутник во вмещающих их породах вскрыты три кимберлитовые дайки. Кимберлиты даек отличаются от кимберлитов упомянутых диатрем высоким содержанием карбонатного материала, повышенным количеством TiO_2 и P_2O_5 . В них также много сульфатной и сульфидной серы. Содержание пироба и пикроильменита в дайковых кимберлитах значительно выше, чем в кимберлитах трубок. Под пластовым телом долеритов на глубине более 500 м со стороны трубки Спутник буровыми скважинами вскрыто несколько дайковых тел кимберлитов сложной морфологии. Дайковый кимберлит глубоких и верхних горизонтов существенно различается. Это выражается, прежде всего, в том, что степень карбонатизации породы глубоких горизонтов несравненно меньше, чем верхних. В дайковом кимберлите глубоких горизонтов мало ксенолитов вмещающих пород, псевдоморфозы по оливину выражены четко, и для них характерны реликты кристаллографической огранки; степень серпентинизации породы высокая и в ней в значительном количестве содержатся новообразования амакинита. Отмечены различия и по химическому составу: в дайковом кимберлите верхних горизонтов во много раз больше карбонатной составляющей (CaO и CO_2), здесь же повышено содержание P_2O_5 и TiO_2 . Карьером и буровыми скважинами около трубок Мир и Спутник вскрыто пластовое кимберлитовое тело (силл), ответвляющееся от трубки Мир и прослеживающееся в северо-западном направлении на несколько сотен метров. Кимберлитовый силл рвет дайку долеритов, а также корневую зону трубки Спутник, протягиваясь на десятки метров севернее последней. Это позволяет утверждать, что дотрубочные дайки корневой зоны трубок, силлоподобное тело, сами трубки Спутник и Мир и внутритрубочные дайки этих трубок представляют собой единую взаимосвязанную «рудную» систему. Кимберлит, слагающий силл, интенсивно карбонатизирован, причем этот процесс носит наложенный характер. Характерно также повышенное содержание в породе силла сульфидной и сульфатной серы, TiO_2 и P_2O_5 , что свойственно кимберлитам других малых тел Мирнинского поля. Кимберлиты трубки Мир неоднородны по степени их переработки постмагматическими растворами – наряду с полностью измененными породами встречаются отдельные относительно крупные блоки, сложенные свежими или слабоизмененными кимберлитами.

Процесс формирования системы описываемых кимберлитовых тел сложен. Различие в петрографическом строении, содержании и составе индикаторных минералов как

подтрапповых даек, так и отдельных отрезков даек, вскрытых карьером кимберлитового силла, а также кимберлитов трубок Мир и Спутник, свидетельствуют о многократном поступлении кимберлитового расплава (флюида) в осадочный чехол. По-видимому, с самой ранней фазой внедрения связано образование кимберлитовой дайки (или даек), вскрытой карьером в верхних горизонтах пород нижнего палеозоя. Трубка Спутник возникла во вторую стадию кимберлитового магматизма в результате одноактного внедрения расплава. Формирование пластового тела кимберлитов (силла), вероятно, предшествовало внедрению кимберлитов трубки Мир. Силл кимберлитов отчленяется от трубки Мир, прорывает трапповую дайку и корневые подводящие дайки трубки Спутник, а затем выклинивается в породах кембрия за пределами трубки. Кимберлиты трубки Мир завершили многофазный путь формирования этой сложной магматической системы. Переход конусовидной диатремы в корневой подводящий канал осуществлялся на глубине около 1000 м от современной поверхности, где кимберлитовое тело расщепляется на два или более проводников. Дайка подводящего канала трубки совпала с дайкой, зафиксированной в верхних горизонтах и частично ассимилировала её кимберлит. Описанная здесь последовательность формирования различных звеньев кимберлитовых тел в районе трубок Мир и Спутник определенным образом отражается и на характере их алмазоносности. Опробованием доказана убогая алмазоносность дайковых тел кимберлитов независимо от места их расположения (под трапповым силлом или на нём). Алмазоносность кимберлитов трубки Спутник, сформировавшейся в более позднюю фазу внедрения, повышена. Осталась невыясненной алмазоносность кимберлитового силла. Наиболее высокой алмазоносностью характеризуются кимберлиты трубки Мир. Есть все основания предполагать, что наметившаяся последовательность увеличения содержания алмазов определяется глубиной заложения корней магматических очагов перечисленных выше тел: наименее глубинными являются даечные тела кимберлитов, а наиболее глубинными – кимберлитовые породы трубки Мир. Это подтверждается не только степенью алмазоносности кимберлитов, но и другими вещественно-индикационными признаками и, прежде всего, составом пирропа, хромшпинелидов и других реликтовых минералов.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВ

Зинчук Н.Н.

Западно-Якутский научный центр АН РС(Я), г. Мирный, e-mail: nnzinchuk@rambler.ru

Одним из наиболее распространённых методов в процессе поисков алмазных месторождений является шлихо-минералогический анализ. Однако при его использовании в ряде случаев возникают определенные трудности в идентификации некоторых минералов и особенно отдельных разновидностей одних и тех же фаз, встречающихся в равной степени в кимберлитах, а также в других породах, распространенных в алмазоносных районах. К таким минералам, в частности, относятся рудные образования, которые особенно трудно диагностируются при малых размерах индивидов и главным образом при их мелкой вкрапленности в породах. Результаты изучения кимберлитовых пород показали, что в их тяжелой фракции наиболее характерными минералами являются магнетит и обогащенная магнием разновидность ильменита – пикроильменит. Магнетит и некоторые (в основном менее обогащенные Mg) разновидности ильменита свойственны также породам трапповой формации – долеритам, туфам и туфогенным образованиям. Рудные минералы в указанных породах обычно несут следы наложенных изменений, поэтому диагностика, а также выяснение характера и степени их преобразования возможны только с применением тонких

прецизионных методов исследований. Кроме того, размеры вкраплений минералов могут быть настолько малы, что находятся за пределами разрешения оптических методов исследований. В связи с этим мы изучали некоторые Fe-содержащие минералы в упомянутых породах с использованием ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) в комплексе с рентгеновской дифрактометрией, химическими, оптическими, микронзондовыми, электронно-микроскопическими и некоторыми другими методами. В качестве объектов изучения были выбраны выделения магнетита и ассоциирующего с ним серпентина в кимберлитах из трубок Удачная и Сытыканская, пикроильменита из трубок Сытыканская и Юбилейная, а также пелитовой составляющей измененных кимберлитов из верхних горизонтов трубки Удачная и обогащенных рудными минералами верхнепалеозойских осадочных толщ, перекрывающих трубку Комсомольская. Комплексному исследованию подвергались исходные породы и выделенные из них методом магнитной сепарации мономинеральные фракции магнетита. В качестве эталона использовалась мономинеральная фракция магнетита из Оленегорского месторождения Кольского полуострова (содержание $Fe_{общ}$ 72.2% и $SiO_2 < 0.2\%$).

Кимберлитовая трубка Удачная состоит из двух сопряженных тел (западного и восточного) и имеет на дневной поверхности форму искаженной восьмерки. На глубине ~280 м оба тела в плане становятся изометричными, приобретая почти округлую форму. Наиболее существенным признаком, позволяющим различать кимберлиты обоих тел, является прежде всего повышенная интенсивность гидротермального изменения кимберлитов западного тела в постмагматическую стадию, отмечающаяся как в приповерхностных зонах, так и до вскрытой колонковыми скважинами глубины 1200 м. При этом наиболее существенное влияние на распределение отдельных компонентов, слагающих кимберлиты западного тела, оказывают вмещающие трубку осадочные породы, тогда, как в восточном теле, распределение породообразующих компонентов в большей степени зависит от особенностей внедрения и первичного состава расплава. В связи с тем, что Fe-содержащие минералы распределены в объеме диатремы неравномерно, кроме изучения пород в целом, нами для получения более детальной характеристики отдельных компонентов было проведено раздельное исследование черных включений, обогащенных рудными минералами, и зеленых участков, где последние макроскопически почти отсутствуют. Рентгеновское изучение крупных (до 10 см и более) *зеленоватого цвета серпофитовых выделений* в кимберлитах из центральной части западного тела трубки Удачная показало, что они содержат кальцит, серпентин, кварц, а также магнетит, маггемит и следы пикроильменита. В свою очередь, ЯГР-спектры поглощения указанных выделений серпофита представляют суперпозицию ряда лоренцевых линий (многолинейный спектр), соответствующий магнетиту, пикроильмениту, серпентину и следам гематита. Главнейшими минералами черных включений в серпофитах, выделенных на дифрактометрических кривых, являются магнетит и γ - Fe_2O_3 с незначительной примесью кальцита. Этим образованиям согласно валовому химическому анализу свойственна повышенная концентрация Fe_2O_3 (60.84%) и FeO (25.28%). Пересчет химического анализа на минеральный состав показал, что в черных включениях резко преобладает магнетит (86.4%), ассоциирующий с кальцитом (9.9%) и серпентином (2.5%). В рассматриваемых включениях отмечается также небольшая примесь хлорита (~0.6%), брусита (~0.5%) и апатита (~0.2%). Пересчет на минеральный состав выполнен в соответствии с химической формулой магнетита и носит приближенный характер, поскольку в расчетах принималась идеальная стехиометрия магнетита $Fe_1^{3+}[Fe_1^{3+}Fe_1^{2+}]O_4$, соответствующая 72.4% Fe в его структуре. Наблюдаемое в ЯГР-спектре рассматриваемого магнетита отклонение от идеального соотношения интенсивностей крайних левых резонансных линий спектров поглощения (I_A/I_B) связано, вероятнее всего, с «нестехиометричностью» минерала, обусловленной частичным окислением, т.е. маггемитизацией его. Для зеленоватых участков серпофитовых выделений в кимберлитовой породе, как показали результаты рентгенографических исследований, характерно преобладание серпентина, ассоциирующего с незначительной примесью кварца и кальцита.

В соответствии с данными химического анализа в указанных участках породы отмечается повышенная концентрация SiO_2 (39.15%) и MgO (38.35%), что связано с доминирующей ролью в них серпентина (85.5%), ассоциирующего с небольшой примесью кварца (до 3%), хлорита (до 2.8%), магнезита (1.7%), кальцита (1.6%), гипса (1.1%) и флогопита (0.5%). ЯГР-спектр зеленоватых участков указанных выделений характеризуется в основном сильными линиями пикроильменита и серпентина, а также слабыми – «нестехиометрического» магнетита. По данным рентгеновской дифрактометрии, в рассмотренной породе в целом выявлена очень низкая интенсивность (или даже полное отсутствие в отдельных участках) линий пикроильменита, что связано, по-видимому, с его микровкрапленностью и худшей (по сравнению с другими фазами) окристаллизованностью этого минерала, что подчеркивается значительной шириной его рефлексов на дифрактограммах изученных нами мономинеральных образцов. Довольно близкий фазовый состав (с иным количественным соотношением фаз) установлен в серовато-зеленых выделениях серпофита из этой же части западного тела рассматриваемой трубки. В основной массе этих выделений по данным рентген-дифрактометрического анализа, содержится кальцит, магнетит и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, серпентин, кварц и пикроильменит. В ЯГР-спектре этих выделений присутствуют линии магнетита, аналогичные встреченному в зеленоватых выделениях серпофита, а также пикроильменита и серпентина, причем интенсивность линий пикроильменита в этом случае в 1.5 раза слабее, чем в рассмотренной породе.

В *черных прожилках серпофита*, согласно рентгенометрическим исследованиям, установлены магнетит и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с незначительной примесью кальцита. Согласно данным химического анализа, этим участкам свойственна повышенная концентрация Fe_2O_3 (60.27%) и FeO (24.34%) с незначительной примесью других оксидов, главными из которых являются CaO (4.42%), MgO (3.32%) и SiO_2 (2.08%). Пересчет этого химанализа на минеральный состав полностью соответствует рентгеновским данным о резком преобладании в образце магнетита (84.7%) и сравнительно небольшой примеси кальцита (7.6%), ассоциирующего с серпентином (2.9%), флогопитом (1.1%), хлоритом (1.4%), гипсом (0.2%) и апатитом (0.2%). Для ЯГР-спектров указанных прожилков характерно преобладание линий «нестехиометрического» магнетита, по которым был произведен пересчет содержащейся в них фактической доли магнетита (до 90.5%). При этом на нестехиометрию, а не замещение Fe другими элементами, указывает также электронно-зондовый анализ кристаллов магнетита размером 100-200 мкм из этих прожилков, выполненный на приборе MS-46 «Камека». Согласно полученным данным, в рассматриваемом минерале содержится (в %): $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 98.89; MnO 0.87; MgO 0.47; Al_2O_3 0.06; сумма 99.29 (SiO_2 и TiO_2 не обнаружены).

Серовато-зеленая масса серпофита в соответствии с дифрактометрическими исследованиями представлена серпентином с незначительной примесью гипса. В этих участках породы установлена повышенная концентрация SiO_2 (38.80%) и MgO (38.75%), входящих преимущественно в состав серпентина (86%). В виде небольшой примеси отмечаются также магнезит (2.1%), флогопит (1.1%), хлорит (2.1%), кварц (1.5%) и гётит (1.4%). Для ЯГР-спектра из этой массы серпофита характерно преобладание сильных линий пикроильменита и серпентина, а также одновременно присутствие очень слабых (на пороге обнаружения) – «нестехиометрического» магнетита. В целом, как показывает сопоставление всех изученных разновидностей выделений магнетита из кимберлитовых пород трубки Удачная, среднее отношение интенсивностей крайних левых линий в их ЯГР-спектрах составляет 1.02.

Кроме магнетита, ассоциирующего с серпентином в жильных выделениях, нами изучен этот минерал из кимберлитов трубки Сытыканская. Породы последней, кроме первичных минералов (пироп, пикроильменит, оливин, хромдиопсид, диопсид и др.) содержат сульфиды (пирротин, пирит, халькопирит и др.), оксиды и гидроксиды (магнетит, брусит и кварц), силикаты (таумасит, тальк, вермикулит и др.), сульфаты (метабазалюминит, гипс и барит) и карбонаты (кальцит, пироаурит, доломит и арагонит). При исследовании магнитной фракции, выделенной из пород трубки Сытыканская, в ЯГР-спектре четко идентифициру-

ются линии «нестехиометрического» магнетита с еще более значительным, чем в рассмотренных выше разностях минерала из трубки Удачная, отклонением интенсивностей крайних левых линий от эталонного магнетита, которое достигает 1.05. Это, как и полученная кристаллохимическая формула минерала, обычно соответствует так называемому *оксимagnetиту*. Необходимо отметить, что образование первичной структуры такого магнетита связано с низкой концентрацией в среде минералообразования кислорода. Так, в соответствии с ранее полученными нами отношениями интенсивностей крайних левых линий спектров поглощения магнетита, вычисленное парциальное давление кислорода P_{O_2} в среде его минералообразования составляло $0,35 \cdot 10^{-9}$ Па. Учитывая, что магнетит ассоциирует в кимберлитах с другими рудными минералами, нами проведено сравнительное исследование *монофракций пикроильменита* из трубки Сытыканская. Специфической особенностью изученных нами пикроильменитов, по сравнению с магнетитами, является более высокая степень окисления в них железа. Сравнительный анализ ЯГР-спектров пикроильменитов из рассмотренных выше кимберлитов трубки Удачная и аналогичных пород трубок Сытыканская и Юбилейная показал практически полное совпадение их спектральных параметров. На этом основании можно сделать вывод об идентичности их состава и высокой магнезиальности минерала, что подтверждает более ранние данные других исследователей.

При выяснении типоморфных особенностей Fe-содержащих минералов в кимберлитах следует иметь в виду, что верхние части многих кимберлитовых диатрем Сибирской, Африканской, Восточно-Европейской и других древних платформ мира существенно изменены и представляют собой типичную кору выветривания. При этом влияние гипергенных процессов прослеживается в их разрезах на значительную глубину. Например, в трубке Удачная на глубинах до 50-60 м от поверхности в некоторых частях разреза кимберлиты имеют буроватую и красноватую окраску и сравнительно легко распадаются на слагающие их отдельности. Поэтому особый интерес представляет вопрос о минеральном составе пелитовой составляющей выветрелых кимберлитов, содержание которой в отдельных участках достигает до 97%. При этом изучение сформировавшегося на кимберлитовых трубках элювия и типоморфных особенностей присутствующих в нем Fe-содержащих минералов может быть непосредственно использовано для повышения эффективности поисков кимберлитовых трубок и совершенствования технологического процесса отработки месторождений. Согласно рентген-дифрактометрическим данным, преобладающими минералами *продуктов выветривания кимберлитовых пород* верхних горизонтов трубки Удачная являются преимущественно тонкодисперсные карбонаты (кальцит, доломит и реже анкерит), а также серпентин, ассоциирующий с кварцем, магнетитом, γ -Fe₂O₃ и пикроильменитом. Спектры ЯГР также указывают на присутствие в исследованных образцах пикроильменита и серпентина, близких по кристаллохимическим особенностям (в частности по повышенному содержанию Fe³⁺ в пикроильмените) к исследованным однотипным минералам из неизмененных кимберлитов.

Другим важным аспектом рассматриваемой проблемы типоморфизма Fe-содержащих минералов, генетически связанных с кимберлитами, является изучение их особенностей при переотложении элювиального материала в различных, преимущественно континентального типа, водоемах. С этой целью нами проведено изучение черных осадочных пород позднепалеозойского возраста, перекрывающих трубку Комсомольская. Рентгеновское изучение *магнитных фракций черных алевропесчаников* показало, что в них доминируют магнетит и γ -Fe₂O₃, ассоциирующие с кварцем, серпентином и реже с кальцитом. ЯГР-спектры образцов из обогащенных рудными минералами участков этой породы содержат линии магнетита, пикроильменита и серпентина. Поскольку в формировании верхнепалеозойских отложений региона определенную роль играл материал, поступающий при размыве широко развитых здесь пород трапповой формации, возникают трудности при выяснении генетической природы многих Fe-содержащих минералов, которые могут быть связаны как с кимберлитами, так и с траппами. Как показали ЯГР-исследования ильменитов,

отобранных из тяжелой фракции долеритов, в них присутствуют в основном ильменит, спектральные линии которого характеризуются существенным увеличением значений полной ширины на 0.1 высоты (в 1.8 раза) по сравнению. С аналогичным, но более магнезиальным минералом (пикроильменитом) в кимберлитах.

Таким образом, изучение фазового состава и структурных особенностей магнетитов из кимберлитов (на разных стадиях гипергенного изменения указанных пород), а также из вмещающих кимберлитовые трубки долеритов показало связь данных параметров с типом содержащих эти минералы пород и геологическими условиями залегания последних. Процесс изменения магнетитов сопровождается окислением ионов Fe^{2+} в октаэдрической позиции минерала и последовательным переходом его в маггемит. Для всех исследованных магнетитов отношение Fe^{3+} в *A*-позиции к Fe^{3+} , Fe^{2+} в *B*-позиции, составляющее в «идеальном» магнетите ~0.5 в кимберлитах увеличивается до 1.05, а в продуктах переотложения последних и вмещающих кимберлитовые тела долеритах соответственно до ~1.1 и ~1.5. Полученные данные об отсутствии изоморфного замещения Fe^{2+} на Mg^{2+} и другие ионы в октаэдрической позиции структуры магнетита показывают, что первоначальное возникновение оксимагнетитов в кимберлитовых трубках и долеритах связано с образованием их в результате вторичных процессов восстановления $\alpha-Fe_2O_3$ (при уменьшении в среде минералообразования парциального давления O_2). Одновременно с этим взаимодействие других магнийсодержащих минералов с Fe_2O_3 было невозможно вследствие относительно низких термобарических условий, свойственных среде минералообразования. При этом количество катионных вакансий в структуре магнетита непостоянно в отдельных типах изученных пород, в частности даже в неизменённых гипергенными процессами кимберлитах рассмотренных диатрем. Указанные кристаллохимические особенности изученных магнетитов имеют не только важное генетическое, но и большое практическое значение. Так, они показывают, что установленная «нестехиометричность» магнетитов из кимберлитов и вмещающих их пород обязательно должна учитываться при количественном определении содержания магнетита в них с помощью химического анализа. Необходимо также отметить, что значительно меньшие значения размеров кристаллов, идентифицируемых ЯГРС, по сравнению с необходимыми для рентгеновских исследований, позволяют изучать в этом случае более мелковкрапленные Fe-содержащие фазы, что существенно расширяет круг типоморфных признаков вторичных минералов в кимберлитах и ассоциирующих с ними породах.

ГЕОХИМИЯ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ РУДОНОСНЫХ ГРАНИТОВ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПРОВИНЦИЙ

Козлов В.Д.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: kvd@igc.irk.ru

Исследования геохимии и рудоносности гранитоидов со времени организации в Иркутске Института геохимии СО РАН неразрывно связаны с именем его первого директора, впоследствии академика Л.В.Таусона, возглавившего с 1958г. это научное направление. Его монография «Геохимия редких элементов в гранитоидах» [1961] стала без преувеличения настольным методическим руководством для молодых сотрудников возглавляемой Л.В.Таусоном Лаборатории. Результаты исследований по этому научному направлению были обобщены Л.В. Таусоном [1977] в его получившей широкую известность монографии «Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов».

Граниты (точнее гранитоиды) – распространенные разновозрастные магматические породы земной коры (65-75% SiO₂), локализованные в пределах орогенных поясов континентов, образуют как очень крупные (батолиты, до 50 000 км² и более), так и небольшие интрузивные тела. В отдельных районах граниты сопровождаются редкометалльной минерализацией, представленной минеральными соединениями так называемых *несовместимых-некогерентных редких* элементов, характеризующихся ограниченным изоморфизмом в решетках порообразующих минералов и поэтому накапливающихся в конечных лейкогранитных дифференциатах гранитных интрузий, в соответствии со схемой *кристаллизационной дифференциации* силикатных расплавов Л.Боуэна. «Несовместимость» этой группы редких элементов – *B, F, Li, Rb, Cs, Be, Sn, W, Mo, Pb, Ta, Th, U* – однозначно подтверждается значениями их *кларков концентрации* >1 при нормировании концентраций элементов в *низкокальциевых* гранитах, т.е. лейкогранитах по их концентрациям в *высококальциевых* гранитах (гранодиоритах), по (Turekian, Wedephol, 1961; Козлов, 1985, с.13). Поэтому в геологической литературе несовместимые элементы именуется также *гранитофильными редкими элементами*. Соответственно, граниты и гранитные пегматиты могут сопровождаться редкометалльной пневматолито-гидротермальной минерализацией разной интенсивности: *Sn, W*, частично – *Mo, Be, Ta, U, B, F, Li, Cs*.

Поскольку в орогенических – коллизионных и субдукционных континентальных зонах Земли преобладают гранитоиды крупных массивов – *батолитов*, содержания редких элементов в гранитоидах именно таких массивов в основном определили средние – *кларковые* (средневзвешенные по площадям распространения) концентрации редких элементов в гранитах мира [Справочник по геохимии...1990; Овчинников, 1990]. Содержания гранитофильных элементов в последовательных дифференциатах батолитовых массивов, представленных рядом диориты-гранодиориты-граниты-лейкограниты, *умеренно возрастают в пределах их кларковых (среднемировых) значений*. Подавляющее большинство гранитоидов мира характеризуется кларковыми концентрациями гранитофильных элементов и практически безрудны. Рудоносна в отношении редкометалльного оруденения лишь малая часть гранитных интрузий мира, обогащенных гранитофильными редкими элементами с содержаниями существенно выше кларкового уровня.

Детальным изучением гранитоидов *редкометалльных рудных провинций* – Рудных Гор Центральной Европы (работы G.Tischendorf et al., M.Stemprok et al.), Забайкалья (работы Л.В.Таусона, В.Д.Козлова с соавторами и мн. др.) и Монголии (работы В.И.Коваленко, М.И.Кузьмина с соавторами) было установлено, что: 1) массивы (интрузии) *рудоносных* гранитов представляют ограниченнораспространенный в мире *поздне- и посторогенный* магматизм зон глубинных разломов, или, в современной терминологии тектоники плит – *поздне- и постколлизионный (постсубдукционный)* магматизм зон коллизий-субдукций, локализованный в поздних купольных структурах, первоначально в европейской геологической литературе этот тип магматизма был назван (Х.Штилле) *субсеквентным*; 2) в последовательном ряду дифференциатов *конкретных рудоносных* интрузий – от ранних гранодиоритов, доминирующих гранитов главной

фазы (ГФ) и поздних лейкогранитов – наблюдается устойчивое возрастание содержаний гранитофильных элементов, существенно превышающие их кларковые концентрации и *достигающие максимальных значений* в непосредственно-рудоносных телах поздних лейкогранитов.

Первоначально повышенная редкометалльность гранитов рудоносных интрузий многими авторами связывалась с усвоением ими вещества вмещающих сланцевых пород, обогащенных по сравнению с гранитоидами гранитофильными элементами (табл. 1).

Элементы	Sn	Cs	Th	Li	W	F	Be	Rb	Mo	Pb	Ta	B	U	ΣTR
Глинистые сланцы, г / т	6.4	6.5	12	65	1.5	700	3	150	2.6	20	1.5	100	3.7	263.3**
Кларки концентрации*	4.2	3.2	1.8	2.7	1.1	1.4	1.5	1.4	2.6	1.3	0.4	10	1.2	1.4

* – Кларки концентрации элементов в глинистых сланцах по отношению к гранодиоритам;

** – по Л.Н.Овчинникову [1990].

Но эти взгляды не подтверждались с самых общих позиций. Например, из числа 650-ти массивов габбро-гранитной ассоциации на громадной территории Северо-Востока России [Соболев, 1984] по крайней мере, 2/3 залегают в песчано-сланцевых толщах мезозоя, но редкометалльна и рудоносна среди них лишь очень малая часть.

Установленная принадлежность интрузий редкометалльных гранитов к поздне-пост-орогенным (коллизийно-субдукционным) этапам развития магматизма регионов позволяла связывать их редкометалльность с усиленной магматической дифференциацией глубинных остаточных магматических гранитоидных очагов по схеме Боуэна [Таусон, 1977]. В дальнейшем, изучение в редкометалльных гранитах спектров лантаноидов (La-Lu), нормированных по метеоритному веществу, показало, что уровень редкометалльности гранитов не зависит от степени их магматической дифференцированности, фиксируемой *Eu*-минимумами спектров, и является, таким образом, изначальной геохимической особенностью редкометалльных интрузий [Козлов, 2009].

В 80-е годы прошлого столетия внимание исследователей магматизма редкометалльных провинций привлекли щелочно-базальтоидные и монцонитоидные предшественники интрузий редкометалльных гранитов, рудоносные в отношении полиметаллического с Au и Ag оруденения [Геохимия..., 1984; Щеглов, Говоров, 1985; Tischendorf, 1986]. Это позволяло предполагать существование генетических связей между разнотипным оруденением редкометалльных провинций.

Наличие прямых генетических связей в Забайкалье между предшествующими монцонитоидами ($J_{2,3}$) и последующими редкометалльными гранитами (J_3) шахтаминского и кукульбейского комплексов было установлено нормированием концентраций гранитофильных элементов в разновидностях монцонитоидов (отдельно в монцогаббро, монцодиоритах и гранодиоритах), по их кларковым концентрациям в этих типах пород [Овчинников, 1990]. Результаты нормирования показали, что суммарный уровень относительного концентрирования гранитофильных элементов в монцодиоритах и гранодиоритах шахтаминского комплекса составляет в большинстве массивов около 11-16 кларков концентрации, что примерно соответствует уровню их накопления в кларках концентрации в гранитах ГФ массивов кукульбейского комплекса [Козлов, 2011, рис.1, стр.678]. Более того, в габбро массивов Уронайской группы шахтаминского комплекса содержания гранитофильных элементов повышаются до 45 их кларков концентрации, что подтверждает *изначальное* обогащение глубинных магматических очагов комплекса некогерентными элементами и мантийный (габброиды) источник этого обогащения.

Из всего вышесказанного следует кардинальный вывод, что *повышенная редкометалльность рудоносных гранитных интрузий связана не с их усиленной магматической дифференциацией, а напротив, усиленная дифференциация была следствием изначального обогащения инициальных глубинных магматических очагов рудоносных интрузий некогерентными летучими и редкими элементами.*

Таблица 2.

Сравнительные уровни редкометалльности ранних монцонитоидов и поздних гранитов-лейкогранитов редкометалльных провинций: Забайкалья, Богемского массива и Рудных Гор Центральной Европы

Породы	Элементная формула (в кларках концентрации)	ИНК*
Забайкалье		
<i>Шахтаминакий комплекс</i>		
Диориты, SiO ₂ 57.35	<u>B4.4-Cs4.1-Sn4-W2.1-Be1.8-Ta1.8-Th1.7-Pb1.5-Li1.2-Rb1.2-M01.1-Sr1-Ba1.3</u> F1.8-U0.9	+13.6 (13)
Монцодиориты SiO ₂ 61.83	<u>B4.2-Sn3.1-Cs3-W2.2-Th1.6-Be1.5-F1.4-Pb1.4-Li1.2-Rb1.2-Mo1-Sr1.1-Ba1.2</u> Ta0.4-U0.6	+9.8 (13)
Гранодиориты, SiO ₂ 66.27	<u>Mo5.2-Cs3-B2.1-Be2.1-W2.1-Th1.9-Sn1.8-Pb1.4-Rb1.3-Li1.2-F1.1-Sr1.1-Ba1.3</u> Ta0.5-U0.7	+9.3 (13)
<i>Кукульбейский комплекс</i>		
Граниты ГФ, SiO ₂ 73.08	<u>Sn4.5-Cs4-Li3.5-B2.5-U2.4-Be2.3-W2.2-Mo1.9-Pb1.7-Th1.6-F1.4-Rb1.4</u> Ta0.8-Ba0.5-Sr0.9	+15.5 (13)
Лейкограниты пегматоидн. 3Ф, SiO ₂ 74.91	<u>Sn8-Be3.6-Ta3.4-Cs2.8-B2.6-W2.3-Li2-Rb1.8-U1.4-Pb1.2</u> Ba0.1-Sr0.2-Th0.4-F0.7-Mo0.8	+18.0 (13)
Лейкограниты грейзенизир. 3Ф, SiO ₂ 75.56	<u>W41.7-Sn14.7-Cs8.8-Be6.1-Li4.5-Ta4.3-U2.7-F2.6-Rb2.5-B2.1-Mo2-Pb1.2</u> Th0.6-Ba0.1-Sr0.3	+80.8 (13)
Граниты амазонитов. 3Ф, SiO ₂ 71.57	<u>Sn50-Ta25.7-Li18.2-Pb7-Rb6.6-F6.2-W5-Nb4.3-Cs3.2-U2.2-Be1.2-Mo1.2</u> B0.7-Th0.6-Sr0.1-Ba<0.1	+118.1 (14: +Nb)
Богемский массив		
<i>Требицкий массив</i>		
Дурбахиты, SiO ₂ = 60.14	<u>Cs15.5-Sn6.2-U6-Th3.9-Rb3.6-W3.3-F2.7-Pb2.4-Be2.3-B1.8-Li1.7-Ta1.2-Ba3.6</u> Mo0.7-Sr0.8	+38.3 (13)
<i>Среднечешский массив</i>		
Лампрофир SiO ₂ 41.67	U>6000, Th>4000, Rb~500, Cs~200, Li~130, Pb140, Ba3500; Ta, Be, W, F, Sn - < 10 для каждого элемента.	>10000
Дурбахиты, SiO ₂ 57.67	<u>Cs12.1-U5.7-Sn5.1-Rb3.6-Pb3.5-F2.6-W2.5-Th2.4-B2.4-Be2.2-Ta2.1-Li2-Ba3</u> Mo0.9-Sr0.9	+34.1 (13)
Гранодиориты блатенские, SiO ₂ 66.73	<u>Sn5.2-Cs4.5-Pb3.5-F1.8-Li1.8-Be1.7-Rb1.5-W1.3-B1.3-Ba3</u> Sr0.7	+13.6 (9)
Граниты ржичанские, SiO ₂ 72.24	<u>Cs9.6-Sn6.7-B6.1-Pb4.4-Li3.5-Be2.7-F1.9-Rb1.6-Sr1.4-Ba1.2</u> W0.7	+28.2 (9)
Рудные Горы		
<i>Рудные Горы, горский комплекс – ранний</i>		
Граниты ГФ, SiO ₂ 71.36	<u>Cs4.6-Sn4.3-Li3.2-W3-Be2.3-U2.3-B1.9-Pb1.8-Rb1.4-Th1.3-F1</u> Ta0.7-Ba0.6-Sr0.8	+15.8 (12)
<i>Рудные Горы, рудогорский комплекс – поздний</i>		
Лейкограниты ГФ, SiO ₂ 74.36	<u>Cs19.2-Li12-Sn11.3-W6.3-F5.4-Be3.8-Rb3.6-U3.2-Ta2.7-B2</u> Pb0.6-Th0.6-Sr0.1-Ba<0.1	+58.7 (12)
Лейкограниты 3Ф, SiO ₂ 76.62	<u>Sn33.3-W27.8-Li25-Cs16-F10-B7.1-Rb5.8-Be4.4-U4-Pb1.5</u> Th0.7-Sr0.1-Ba<0.1	+124.6 (11)

ИНК – индекс концентрации, фиксирует суммарный уровень избыточности гранитофильных редких элементов в данном граните по отношению к кларковому уровню в количествах кларков концентрации. В скобках – число участвующих в расчете ИНК гранитофильных элементов.

В табл. 2 приведена сравнительная характеристика в кларках концентрации гранитофильных элементов монцонитоидов и сопряженных с ними гранитоидов двух редкометалльных оловорудных провинций мира – выдающейся по рудной продуктивности Sn-W-U-(Pb,Zn,Ag,Au) провинции Богемского массива и Рудных Гор Центральной Европы (360-280 млн лет) и умеренной по продуктивности W-Sn-(Mo)-Be-Ta-Li провинции Центрального Забайкалья (175-145 млн лет).

В провинции Богемского массива ранний магматизм представлен крупными массивами монцосиенитов (*дурбахитов*) мантийного происхождения, резко обогащенных (34-38 кларков) всеми гранитофильными элементами, не считая тела лампрофиров с ураганскими концентрациями U и Th. С дурбахитами ассоциирует Pb-Zn и Ag, а также U высокопродуктивное оруденение (Пршибрам). Второй, более высокий уровень концентрирования гранитофилов связан с гранитами ГФ (58 кларков) и лейкогранитами ЗФ (124 кларка) рудогорского комплекса Рудных Гор, сопровождающихся высокопродуктивным Sn-W (Крупка, Циннвальд и др.), а также U (Ауэ) оруденением.

В Центральном Забайкалье многочисленные массивы монцонитов-гранодиоритов шахтаминского комплекса (9-13 кларков концентрации) сопровождаются слабой Mo и W минерализацией, лейкограниты кукульбейского комплекса (80-118 кларков) – W, Sn, Ta, Be - оруденением невысокой продуктивности.

Невысокая рудоносность Забайкалья находится в определенном противоречии с данными таблицы 2, характеризующими очень сходные максимальные кларки концентрации редких элементов в поздних рудоносных лейкогранитах обеих провинций – 118 кларков в Забайкалье и 124 кларка концентрации в Рудных Горах. Достигнутые максимальные уровни концентрирования гранитофильных элементов в поздних лейкогранитах соответствовали началу рудного сброса – редкометалльного рудообразования, который в спектрах лантаноидов поздних лейкогранитов фиксируется резким понижением концентраций всех лантаноидов [Козлов, 2009, рис. 3 и 4, с. 46-47]. Очевидно, что *продуктивность оруденения* провинций определялась как достигнутым уровнем редкометалльности рудоносных интрузий, так и их *объемами*. Согласно таблице 2, суммарные уровни редкометалльности гранитов ГФ Забайкалья и Рудных Гор составляют соответственно 15.5 и 58.7 кларков концентрации. При приблизительном соответствии объемов гранитов ГФ площадям их выходов (~ 250 км² в Забайкалье и 500 км² в провинции Рудных Гор), продуктивность редкометалльного оруденения в Рудных Горах значительно превышает этот показатель в Забайкалье.

Литература

Геохимия мезозойских латитов Забайкалья // Л.В.Таусон, В.С.Антипин, М.Н.Захаров, В.С.Зубков. – Новосибирск: Наука, 1984. – 215 с.

Козлов В.Д. Геохимия и рудоносность гранитоидов редкометалльных провинций. – М.: Наука, 1985. – 304 с.

Козлов В.Д. Особенности редкоэлементного состава и генезиса гранитоидов шахтаминского и кукульбейского редкометалльного комплексов Агинской зоны Забайкалья // Геология и геофизика. 2011. Т.52. №5. С.676-689.

Козлов В.Д. Редкоземельные элементы как индикаторы источников рудного вещества, степени дифференциации и рудоносности интрузий редкометалльных гранитов (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2009. Т.50. № 1. С. 38-53.

Овчинников Л.Н. Прикладная геохимия. – М.: Недра, 1990. – 248 с.

Соболев А.П. Мезозойские габбро-гранитные серии Северо-Востока СССР. Препринт. Часть I. Структурное положение и состав. 57с. Часть II. Генезис и рудоносность. 52 с. Магадан: СВКНИИ, 1984.

Справочник по геохимии / Под ред. Г.В.Войткевича, А.В.Кокина, А.Е.Мирошникова, В.Г.Прохорова. – М.: Недра, 1990. – 480 с.

Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М.: Наука, 1977. – 279 с.

Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 232 с.

Щеглов А.Д., Говоров И.Н. Нелинейная металлогения и глубины Земли. М.: Наука, 1985. – 324 с.

Tischendorf G. Variscan ensialic magmatism and metallogenesis of the Ore Mountains – modeling of the process // Hem. Erde. 1986. V.45. P.75-104.

Turekian K.K., Wedephol K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust // Bull. Geol. Soc. Amer., 1961. V.72. № 2. P. 175-192.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВЫХ ПОЛЕЙ МОНГОЛИИ

Коноваленко С.И., Тимко Е.Ю.

Томский государственный университет, г. Томск,

e-mail: konov@ggf.tsu.ru

Зональность является специфической чертой строения многих полей редкометалльных пегматитов мира. Она проявляется в форме закономерной смены парагенетических типов жил по мере удаления от контакта с генерирующими их гранитоидами и выражается в последовательном усложнении минерального состава, внутреннего строения и степени дифференциации вещества отдельных пегматитовых тел в указанном направлении, которое определяется как вектор фракционирования [Гордиенко, 1998]. При этом горизонтальная зональность, т.е. упорядоченное распределение различных по составу пегматитовых тел в плане рассматривается как частный случай вертикальной пространственной зональности, а объяснение проявления той и другой видят в существовании градиентного температурного поля в контуре остывающей материнской интрузии [Ферсман, 1960]. Согласно Н.А.Солодову [1971] при полной зональности в пределах редкометалльных пегматитовых полей с приближением к предполагаемому магматическому очагу наблюдается смена альбит-сподуменовых пегматитов альбитовыми, сподумен-микроклин-альбитовыми, микроклин-альбитовыми, микроклиновыми и плагиоклаз-микроклиновыми у контакта с гранитами. Приведенная схема с различной степенью редуцированности реализуется чаще всего в пределах зональных полей редкометалльных пегматитов, однако она не в полной мере отражает существующее разнообразие парагенетических типов жил. Из нее, в частности, выпали довольно распространенные во многих полях альбит-лепидолитовые пегматиты. Более полный вариант возможной зональности приведен В.В. Гордиенко [1998]. Согласно этому варианту непосредственно экзоконтактовые жилы представлены плагиоклаз-микроклиновыми телами с биотитом, которые затем сменяются плагиоклаз-микроклиновыми с мусковитом, микроклиновыми с мусковитом, микроклин-альбитовыми с мусковитом, микроклин-альбитовыми со сподуменом, сподумен-микроклин-альбитовыми, микроклин-альбитовыми со сподуменом и лепидолитом, поллуцит-сподумен-лепидолит-микроклин-альбитовыми, поллуцит-петалит-альбитовыми, лепидолит-альбитовыми и мусковит-альбитовыми. Последние завершают пегматитовую серию и сменяются высокотемпературными гидротермальными жилами кварца с бериллом, касситеритом и вольфрамитом. В рассмотренной схеме часть жил выделена на основании присутствия в них характерных второстепенных минералов, то есть не отвечает самостоятельному парагенетическому типу. С учетом этого смена парагенетических типов в зональных полях будет выглядеть так: плагиоклаз-микроклиновые пегматиты, микроклиновые, микроклин-альбитовые, сподумен-микроклин-альбитовые, альбитовые, сподумен-альбитовые, лепидолит-альбитовые, мусковит-альбитовые. Объекты с подобной полнотой проявления ореольной зональности встречаются исключительно редко и в общем случае те или иные типы жил из зональности выпадают. В плане крайние, наиболее низкотемпературные жилы зональных пегматитовых полей, могут уходить на расстояние до 4-5 км от контакта с материнскими гранитами, таким же, вероятно, является и размах вертикальной зональности, хотя наблюдений подобного рода в литературе не зафиксировано.

На территории Монголии известно несколько десятков редкометалльных пегматитовых полей, однако относительно четкой пространственной зональностью обладают только немногие из них. Три таких поля являются предметом рассмотрения. Это Мандалское пегматитовое поле Баянхонгорского аймака, Унжунское пегматитовое поле Центрального аймака и поле Хух-Дель-Ула Восточно-Гобийского аймака. Наиболее четкой зональностью обладает Мандалское пегматитовое поле, расположенное на южном склоне Хангайского хребта в верховьях реки Усутуин-Гол. Оно приурочено к южному контакту крупного (более

1500 км²) Эгиндабинского массива гранит-гранодиоритовой формации позднепалеозойского возраста. Становление массива происходило в две фазы. Первую представляют биотит-амфиболовые гранодиориты и кварцевые диориты, вторую, слагающую большую часть массива, биотитовые и реже амфибол-биотитовые средне-мелкозернистые граниты. Последние в краевой зоне на границе с полем насыщены шлировыми пегматитами, нередко дающими переходы в гранит-аплиты. Само Мандальское поле располагается во вмещающих граниты песчано-сланцевых отложениях средне-верхнепалеозойской хангайской серии, которые метаморфизованы до фации эпидотовых амфиболитов. Зона развития пегматитов захватывает полосу шириной до 3 км и длиной 4.0-4.5 км, на абсолютных высотах от 3180 до 2430 м. Распределение жил в пределах данной полосы резконеуровномерное. Общее их количество достигает, по-видимому, нескольких сотен (до 600). Наиболее насыщен пегматитами северо-восточный участок поля на водоразделе двух ручьев, составляющих р. Усутуин-Гол, где самые распространенные среди встреченных парагенетических типов жил – альбитовые четко объединяются в три пучка мощностью от 200 до 400 м. В пределах пучков расстояния между жилами очень небольшие (5-30 м), в то время как между пучками обычно встречаются лишь единичные тела. Менее значительное скопление пегматитов зафиксировано в СЗ части полосы.

Согласно наблюдениям в пределах Мандальского поля встречаются жилы микроклин-плагиоклазового, микроклинового, микроклин-альбитового, альбитового, сподумен-альбитового и лепидолит-альбитового парагенетических типов, т.е. практически все из свойственных обобщенному ряду зональности. Выпадают лишь сподумен-микроклин-альбитовые пегматиты середины ряда и мусковит-альбитовые, завершающие пегматитовую серию.

Пегматиты плагиоклаз-микроклинового состава наблюдаются в непосредственном экзоконтакте гранитов на северо-восточном крае поля. Для них характерна жильная форма тел, слабая степень дифференциации и полное отсутствие мусковита. Вслед за ними появляются микроклиновые пегматиты, уходящие от контакта с гранитами на расстояние до 1 км. Они обычно имеют линзовидную или близкую к ней форму и мелкие размеры (от 2×10 м), но заметно лучше дифференцированы, вплоть до образования кварцевых ядер, содержат гнезда кварц-мусковитового комплекса и грязно-зеленый бесщелочной берилл.

Следующий микроклин-альбитовый тип жил выделен в какой-то степени условно. Четко выраженных его представителей не встречено. Однако в пегматитовом поле явно присутствуют переходные жилы промежуточные по составу между типичными микроклиновыми и типичными альбитовыми. Этот переход выражается появлением в пегматитах микроклинового парагенетического типа сначала отдельных гнезд аутометасоматического альбита. Гнезда постепенно трансформируются в относительно протяженные полосы, а после сливаются в сплошную зону. Параллельно растет количество мусковита. Затем проявляются и постепенно усиливаются элементы полосчатого строения, столь характерные для жил следующего альбитового типа. Вместе с тем, у пегматитов сохраняется линзовидная форма тел и не обнаруживается заметного увеличения размерности выделений минералов к центру, а тем более образования там блоковых обособлений микроклина и кварца. В этих жилах встречается уже разнообразная редкометалльная минерализация: молочно-белый Na-берилл, касситерит, минералы группы колумбита-танталита. Область развития указанных пегматитов – полоса экзоконтакта на расстоянии 1.0-1.5 км от гранитов.

Далее идут альбитовые пегматиты, самый распространенный парагенетический тип в пределах поля. Общее их количество, по-видимому, составляет несколько сотен. Это типично жильные по форме тела протяженностью от нескольких десятков до 200 метров при мощности 0.5-4.0 м. Они развиты в интервале 1.5-3.0 км от контакта с гранитами. Для пегматитов характерно четко выраженное полосчатое строение с развитием различных по составу и структуре минеральных комплексов в виде субпараллельных контакту жил полос мощностью от мм до 0.5 м и протяженностью по простиранию на многие метры. Границы

между полосами четкие, прямолинейные, но в деталях расплывчатые. Полосы слагаются следующими разновидностями пегматита:

1) Породой типа среднезернистого аплита с примерно равным соотношением кварца, альбита и микроклина и небольшой примесью мусковита (2-10%).

2) Пегматитом неравномернозернистой структуры (размер зерен 0.5-5.0 см) и сильно варьирующим соотношением микроклина и альбита. Последний чаще мелкопластинчатый сахаровидный, реже клевеландит. Мусковит может присутствовать до 10 % объема.

3) Пегматит существенно альбитового состава с небольшой примесью кварца, микроклина и мусковита. Альбит мелкопластинчатый.

Типичные акцессории альбитовых пегматитов: щелочной берилл, касситерит, колумбит-танталит, а в самых удаленных от контакта с гранитами жилах дополнительно появляется сподумен. Собственно сподумен-альбитовые пегматиты встречены на двух участках, удаленных от гранитов на расстояние 3-4 км. Общее число жил неизвестно, но вряд ли превышает один десяток. Размеры их достигают 2×200 м. Наиболее близкие к контакту сложены полосчатым сподумен-кварц-альбитовым пегматитом, в котором полосы сподумен-кварц-альбитового состава чередуются с полосами мусковит-кварц-альбитового. Кристаллы сподумена (0.5-12 см) ориентированы субперпендикулярно контакту пегматитовых тел. Такую же ориентировку имеют и вытянутые блоки микроклина (5-10%), присутствующие в составе сподумен-кварц-альбитовых полос. Более удаленные от контакта с гранитами (до 4 км) сподумен-альбитовые пегматиты вместо мусковита содержат лепидолит. Они также имеют полосчатое строение, обусловленное чередованием сподумен-кварц-альбитовых и лепидолит-кварц-альбитовых полос. Самыми удаленными от гранитов (4.0-4.5 км) в пределах поля являются лепидолит-альбитовые пегматиты. Встречено 6 таких жил мощностью 0.5-2.5 м и длиной 40-50 м. Они имеют полосчатое строение и сложены преобладающим крупнозернистым кварц-клевеландитовым агрегатом с полосами мелкозернистого альбит-кварцевого или альбитового состава, пропитанными мелкочешуйчатым агрегатом лепидолита. Микроклин встречается спорадически, образуя отдельные порфирированные (до 6-10 см) выделения. Сподумен отсутствует. Типичные акцессории те же, что и в предыдущем типе: касситерит, колумбит-танталит, щелочной берилл, апатит, циркон, спессартин.

В ряду зональности пегматитов количество альбита растет от первого к четвертому типу и дальше остается примерно одинаковым. Сподумен появляется в четвертом типе, широко развит в пятом и полностью исчезает в шестом, сменяясь лепидолитом. По мере перехода от первого типа к шестому в пегматитах последовательно увеличивается объем слюд. При этом биотит сменяется сначала мусковитом, литиевым мусковитом, а затем лепидолитом. Специфической особенностью пегматитов поля является полное отсутствие в жилах турмалина.

Зональность следующего Унжувского поля редкометалльных пегматитов рассмотрена Н.В. Владыкиным и В.С. Антипиным [1976]. Согласно этим авторам пегматиты пространственно и генетически связаны с поздепалеозойскими гранитоидами Унжувского массива стандартного геохимического типа. Граниты прорывают песчано-сланцевые отложения нижнепалеозойского возраста, метаморфизуя последние до уровня эпидот-амфиболитовой, а местами и амфиболитовой фации. С удалением от контакта степень метаморфизма падает до биотит-хлоритовой субфации фации зеленых сланцев. Унжувский массив площадью около 25 км² слагают неравномернозернистые (средне-крупнозернистые) лейкократовые граниты, к контакту переходящие в мелкозернистые биотитовые с гнейсовидной текстурой. Пегматиты наблюдаются в экзоконтакте массива. Выделяется четыре типа пегматитовых тел: 1) биотит-олигоклаз-ортоклазовые, 2) мусковит-олигоклаз-ортоклазовые, 3) мусковит-микроклин-альбитовые, 4) лепидолит-амазонит-альбитовые.

Они последовательно сменяют друг друга с первого по четвертый по мере удаления от контакта с материнскими гранитами. В указанном направлении закономерно меняются: набор акцессорных минералов жил, типохимизм породообразующих и второстепенных

видов, геохимические характеристики пегматитов. Тем не менее, в целом зональность Унжульского поля гораздо менее полная, чем в случае Мандальского.

Еще слабее выражена зональность пегматитового поля Хух-Дель-Улы, рассмотренная В.Н. Владыкиным с соавторами [1974]. Всего там известно 25 пегматитовых жил, среди которых авторы выделяют по породообразующим и второстепенным минералам пять групп пегматитов: 1) шерл-мусковит-микроклин-альбитовые, 2) топаз-микроклин-лепидолит-альбитовые с манганопатитом, 3) топаз-лепидолит-альбитовые, 4) топаз-лепидолит-альбитовые с касситеритом и бериллом, 5) эльбаит-лепидолит-альбитовые. Однако только первая группа пегматитов отличается от всех остальных по минеральному составу и может быть отнесена к самостоятельному микроклин-альбитовому парагенетическому типу. Другие являются фактически однотипными лепидолит-альбитовыми жилами с тем или иным количеством второстепенных минералов (топаза, манганопатита, берилла, касситерита, эльбаита). Материнских гранитов для пегматитов не установлено. Судя по направлению вектора фракционирования, они должны находиться к северу от области развития микроклин-альбитовых жил и, по-видимому, перекрыты среднепалеозойскими эффузивами.

Рассмотренные примеры зональности пегматитовых полей Монголии свидетельствуют об общей тенденции в развитии гранит-пегматитовых систем. Эта тенденция выражается в последовательной смене от гранитов гранит-пегматитами, олигоклаз-калишпатовыми, калишпатовыми, калишпат-альбитовыми, альбитовыми, сподумен-альбитовыми и лепидолит-альбитовыми пегматитами, что равносильно аналогичному пространственному распределению ведущей роли разных щелочей в их составе со сменой калия на натрий, а затем литий. Нарушение общей зональности и степени ее полноты может вызываться временем отделения пегматитовых расплавов от материнского очага, неоднократностью этого отделения, характером температурного поля вокруг интрузии, структурными факторами и другими причинами. Частое проявление перечисленных факторов в том или ином сочетании делает полную зональность пегматитовых полей относительно редким случаем в природных объектах, несмотря на существующую универсальность в развитии гранит-пегматитовых систем.

Литература

Владыкин Н.В., Антипин В.С. Минералого-геохимические черты зонального Унжульского пегматитового поля в Монгольской народной республике // Вопросы минералогии и геохимии пегматитов Восточной Сибири. – Иркутск, 1976. – С. 40-53.

Владыкин Н.В., Дорфман М.Д., Коваленко В.И. Минералогия, геохимия и генезис топаз-лепидолит-альбитовых пегматитов МНР // Тр. Минерал. музея АН СССР. 1974. Вып. 23. С. 6-49.

Гордиенко В.В. Гранитные пегматиты. –СПб.: Изд-во СПбУ, 1998. – 272 с.

Солодов Н.А. Научные основы перспективной оценки редкометальных пегматитов. – М.: Наука, 1971. – 290 с.

Ферсман А.Е. Избранные труды. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 6. – 742 с.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ГРАНИТОИДОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Костенко Н.В.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина,
e-mail: knv@univ.kiev.ua*

Геохимическая систематика гранитоидных комплексов Украинского щита (УЩ) осуществлялась путем изучения изменений средних содержаний ассоциативных групп элементов в гранитах – породах, которые, во-первых, присутствуют в составе большинства исследуемых комплексов, во-вторых, являются близкими по своим петрохимическим признакам, а в случае отсутствия таковых – среди наиболее распространенных ведущих петротипов пород отдельных комплексов. Из исследованных элементов группу сидерофильных составили Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni; группу халькофильных – Pb, Zn, Ag, Ga, Ge, Mo; группу литофильных – Sn, Nb, Zr, Sc, La, Ce, Y, Th, U, K, Na, Li, Rb, F.

Базовой величиной для проведения петрогеохимической типизации пород стали значения индикаторных отношений средних кларков концентрации (КК) трех ассоциативных групп элементов – $КК_{сид} : КК_{хальк} : КК_{лит}$, а дополнительной – индикаторные отношения $КК_{лит} : КК_{сид}$, представляющие диаметрально противоположные по характеру распределения в вертикальном разрезе земной коры выделенные ассоциации элементов. Название петрогеохимического типа гранитоидов определялось по названиям ассоциативных групп элементов, величины усредненных КК которых были выше кларковых. В тех случаях, когда КК отдельных ассоциаций элементов в ведущих петротипах гранитоидов были на уровне или ниже кларковых, отнесение их к соответствующему петрогеохимическому типу считалось условным и осуществлялось с учетом направления вектора величины КК двух ассоциативных групп элементов, значения которых были наибольшими. Для вычисления КК редких элементов для отдельных видов гранитоидов использованы таблицы кларков соответствующих типов пород А. П. Виноградова [1962] и только для скандия – данные А. А. Беуса, С.В. Григоряна [1975].

Анализ представленной таблицы показывает, что, несмотря на предварительный характер предложенной геохимической систематизации пород, тем не менее местоположение комплексов, в известной мере, соответствует их позиционному размещению в ныне действующей хроностратиграфической схеме докембрийских образований УЩ [Корреляционная..., 2004]. Это особенно подчеркивается величинами отношений $КК_{лит} : КК_{сид}$, значения которых для комплексов гранитоидных пород в большинстве случаев закономерно возрастают во времени. Отметим, что такой направленный рост значений величины $КК_{лит} : КК_{сид}$ в гранитоидных комплексах указывает на возможность использования этого отношения в качестве геохимического критерия при выяснении относительной последовательности их формирования, что является целесообразным, во-первых, когда результаты радиоизотопного датирования находятся в пределах погрешности метода анализа, а, во-вторых, когда изотопные данные возраста не являются достоверными (реперными).

По результатам проведенных исследований отмечается четкое разделение гранитоидных комплексов УЩ в целом на два петрогеохимических типа: халькофильно-сидерофильный и халькофильно-литофильный. Этот вывод подкрепляется также полученными отношениями $КК_{лит} : КК_{сид}$, которые для комплексов первого из них равны или больше единицы с вариацией в диапазоне 1.0-9.7, а для второго равны или меньше 0.9 (с диапазоном изменения 0.2-0.9). Вероятно, такое геохимическое разделение гранитоидов УЩ является результатом проявления двух крупных этапов (мегаэтапов) гранитообразования на УЩ: преимущественно ультраметаморфического, главным образом, для пород первого петрогеохимического типа, и интрузивно-магматического для второго, в связи с чем имеют место ощутимые изменения во времени как вещественного, так и микроэлементного состава пород, обусловленные, в первую очередь, типом исходного магматизма.

Таблица

Петрогеохимическая систематизация гранитоидных комплексов Украинского щита

Тип	Петро-геохимический подтип	Волынский мегаблок	Днестровско-Бугский мегаблок	Росинско-Тикичский мегаблок	Ингульский мегаблок	Среднеприднепровский мегаблок	Приазовский мегаблок	
Халькофильно-литофильный	Халькофильно-литофильный → <u>(0.6-1.3-1.9)</u> 3.2	Пержанский → <u>(0.5-1.4-2.6)</u> 5.2				Токовский → <u>(0.8-1.1-1.3)</u> 1.6	Каменноуголь-ский → <u>(0.3-1.7-2.9)</u> 9.7	
						Мокромосковский → <u>(0.6-0.8-0.9)</u> 1.5		
	Литофильно-халькофильный ← <u>(0.6-1.3-1.1)</u> 1.8	Коростенский ← <u>(0.6-1.6-1.5)</u> 2.5				Корсунь-новомиргородский ← <u>(0.7-1.4-1.2)</u> 1.7	Южнокальчик-ский ← <u>(0.5-1.5-1.3)</u> 5.0	
		Кишинский ← <u>(0.6-1.0-0.9)</u> 1.7						
		Осницкий ← <u>(0.9-1.3-1.1)</u> 1.2			Новоукраин-ский <u>(0.9-1.3-1.3)</u> 1.4			
		Житомирский <u>(0.9-1.2-1.2)</u> 1.3			Кировоград-ский ← <u>(0.8-1.3-1.1)</u> 1.2		Анадольский ← <u>(0.5-0.8-0.6)</u> 1.2	
Халькофиль-ный <u>(0.9-1.2-0.9)</u> 1.0	Букинский <u>(1.0-1.2-1.0)</u> 1.0						Хлебодаровский <u>(0.8-1.2-0.8)</u> 1.0	
				Уманский <u>(0.8-1.2-0.9)</u> 1.1			Салтычанский <u>(0.9-1.1-0.9)</u> 1.0	
Халькофильно-сидерофильный	Халькофильно-сидерофиль-ный ← <u>(1.3-1.0-0.8)</u> 0.6	Шереметьев-ский ← <u>(1.5-1.3-1.3)</u> 0.9	Бердичевский ← <u>(2.2-1.2-0.8)</u> 0.7	Гайсинский ← <u>(0.9-0.7-0.6)</u> 0.7		Демури-нский ← <u>(1.0-0.9-0.8)</u> 0.8		
			Литинский <u>(1.0-1.0-0.6)</u> 0.6	Звенигородский ← <u>(0.7-0.6-0.5)</u> 0.7				
				Тетиевский ← <u>(1.7-1.2-0.7)</u> 0.4				
	Сидерофиль-ный ← <u>(1.2-0.9-0.6)</u> 0.5						Днепропетровский ← <u>(1.1-0.9-0.6)</u> 0.6	Обиточненский ← <u>(1.1-1.0-0.8)</u> 0.8
							Саксаганский ← <u>(1.2-0.8-0.6)</u> 0.5	Токмакский ← <u>(1.1-1.0-0.7)</u> 0.6
			Гайворонский ← <u>(1.3-0.8-0.5)</u> 0.4			Ингулецкий ← <u>(1.4-0.9-0.6)</u> 0.4	Сурский ← <u>(1.4-1.0-0.7)</u> 0.5	Шевченковский ← <u>(1.1-0.7-0.5)</u> 0.5

Примечания: 1. Числа в числителе – индикаторные отношения КК сидерофильной, халькофильной и литофильной, а в знаменателе – литофильной и сидерофильной ассоциаций элементов соответственно. 2. Вектором обозначено направление возрастания величин отношения КК двух групп элементов, для которых эти значения являются наибольшими.

Так, для раннего мегаэтапа характерны в основном породы плагиогранитоидного ряда (диориты, кварцевые диориты, эндербиты, тоналиты, плагиограниты), часто ассоциирующие с чарнокитами. Более поздний мегаэтап становления гранитоидных комплексов, который, по нашему мнению, в основном связан с процессами ТМА калиевой специализации, характеризуется появлением среди их разновидностей интрузивных по своему происхождению гранодиоритов, гранитов на его ранних стадиях и субщелочных пород – монцонитов, сиенитов, граносиенитов, субщелочных гранитов – на поздних.

Породные ряды гранитоидов выделенных мегаэтапов свидетельствуют о том, что они являются соответствующими дериватами основно-средних (для первого из них) и кислосубщелочных (для второго) магм. Наличие двух крупных этапов гранитообразования подтверждается также петрохимическими характеристиками гранитоидных комплексов УЩ [Петрогеохимия..., 2003], которые также четко отличаются между собой. Тем самым подтверждается двухэтапный характер геохимической дифференциации гранитно-метаморфической оболочки земной коры УЩ: достабиллизационный, с преимущественно фемическим профилем специализации, и стабилизационный – с сиалическим. Если для гранитоидов первого этапа еще характерна связь с породами субстрата, то для пород второго она практически утеряна. Это позволяет говорить об отсутствии геохимической унаследованности между выделенными основными петрогеохимическими типами гранитоидных комплексов: халькофильно-сидерофильным и халькофильно-литофильным.

Учитывая значительное распространение гранитоидов на территории УЩ (до 75 %) и геохимически родственных с ними гнейсов, сланцев кислого и среднего составов (до 15,3 %) [Кулиш, Горлицкий, 1989], опираясь на петрогеохимическую типизацию гранитоидных комплексов, можно провести районирование его гранитно-метаморфической оболочки. Исходя из геохимической дифференцированности земной коры в пределах щита, можно предварительно выделить две геохимические провинции – слабо дифференцированную халькофильно-сидерофильную и сильно дифференцированную халькофильно-литофильную, имеющие региональное распространение и характеризующиеся соответствующими ассоциациями редких элементов.

Следующей таксономической единицей при геохимическом районировании УЩ может быть субпровинция, которую целесообразно выделять в пределах конкретной провинции, а их число предлагается ограничить количеством выделенных петрогеохимических подтипов (табл.).

Приведенную схему петрогеохимической систематизации гранитоидных комплексов УЩ следует считать одной из первых попыток произвести их разделение на количественном уровне с привлечением геохимических критериев. С поступлением новой аналитической информации она будет уточняться.

Литература

Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. – М.: Недра, 1975. – 280 с.

Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571.

Корреляционная хроностратиграфическая схема раннего докембрия Украинского щита. Пояснительная записка (на укр. языке). – Киев: УкрГГРИ, 2004. – 21 с.

Кулиш Е. А., Горлицкий Б. А. Петрохимия докембрийских комплексов Украинского и Алданского щитов. – Киев: Наукова думка, 1989. – 192 с.

Петрогеохимия и петрофизика гранитоидов Украинского щита и некоторые аспекты их практического использования (на укр. языке) / М. И. Толстой, Ю. Л. Гасанов, Н.В. Костенко и др. – Киев: ИПЦ Киевский ун-т, 2003. – 329 с.

АСТЕНОСФЕРНЫЙ И ЛИТОСФЕРНЫЙ ИСТОЧНИКИ КИМБЕРЛИТОВОГО ВУЛКАНИЗМА

**Костровицкий¹ С.И., Соловьева² Л.В., Яковлев¹ Д.А., Калашникова¹ Т.В.,
Эсенкулова¹ С.А.**

¹*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: serkost@igc.irk.ru*

²*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск*

Широкий диапазон изменчивости химического состава кимберлитов, а с другой стороны, устойчивые различия в составе кимберлитов, выполняющих отдельные трубки, кусты трубок и даже поля трубок, явились основанием для разработки петрохимической классификации кимберлитов [Костровицкий и др., 2007]. Было выделено 5 петрохимических типов кимберлитов, различающихся по содержанию FeO, TiO₂, K₂O, в том числе два основных для алмазоносных кимберлитовых полей – высокомагнезиальный и магнезиально-железистый. Характерно, что кимберлиты разных петрохимических типов отличаются по минеральному составу. В тяжелой фракции высокомагнезиальных кимберлитов доминируют гранаты и шпинелиды и практически отсутствует низко-Sr мегакристаллическая ассоциация минералов. Во фракции магнезиально-железистых кимберлитов преобладает пикроильменит.

В координатах (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ – εNd изотопные характеристики кимберлитов и родственных пород Якутской провинции отвечают (рис. 1) таковым для изученных ранее кимберлитов из разных провинций Мира [Smith, 1983] – большинство точек изотопных составов попадает в область слабо истощенной мантии, отвечающей источнику PERMA. График показывает, что имеются два направления отклонения от данного источника: 1) в сторону возрастания изотопного ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr отношения от 0.703-0.704 до 0.709-0.710; 2) в сторону отрицательных значений εNd. Первое отклонение обусловлено, на наш взгляд, доминирующей ролью гидротермально-метасоматических процессов карбонатизации и серпентинизации, специфика воздействия которых связана с вмещающими породами существенно

карбонатного состава. Отклонение изотопных данных по εNd в сторону отрицательных значений, обнаруженное для кимберлитов Прианабарья, возможно, связано с тем, что в их формировании более заметную роль сыграл более обогащенный литосферный источник мантии. Об этом свидетельствуют гистограммы распределения εNd, построенные зарубежными исследователями для мантийных пород [Pearson et al, 1995]. Из гистограмм видно, что

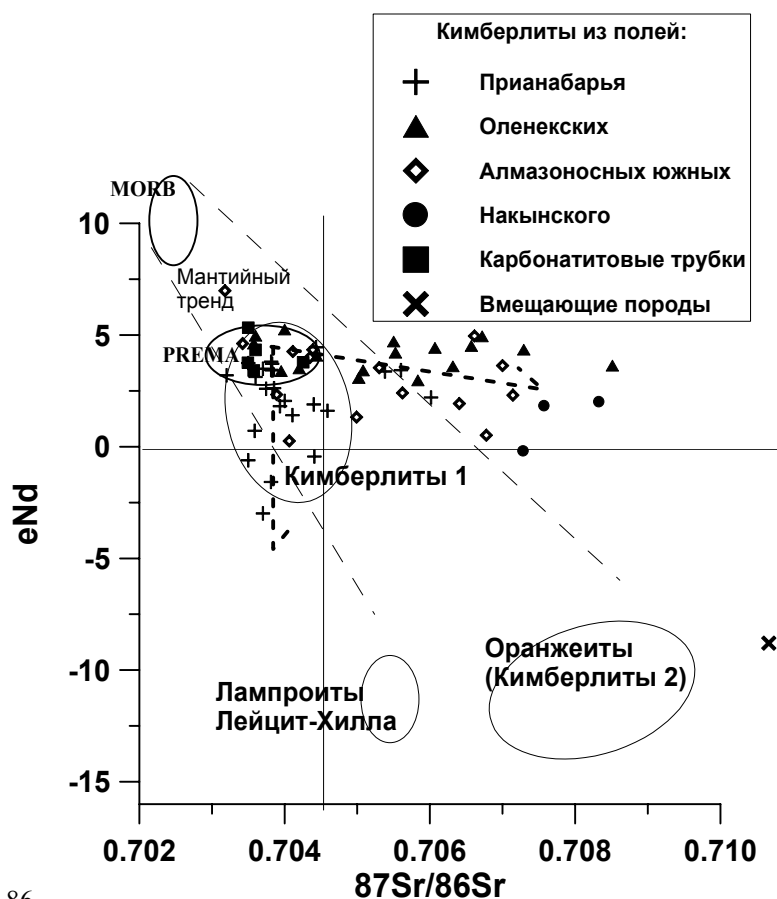


Рис. 1. График изотопных составов для кимберлитов и родственных пород разных полей Якутской провинции в координатах (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ – εNd. Поля составов для кимберлитов и лампроитов приведены по данным из работ [Smith, 1983; Mitchell, 1986; Tainton, McKenzie, 1994].

низкотемпературным перидотитам, которыми сложена большая часть литосферной мантии под кратонами, соответствуют, в основном, отрицательные значения величины ϵNd .

Изучение микроэлементного состава и Sr-Nd систематики для кимберлитов и родственных пород из разных кимберлитовых полей Сибирской платформы позволило сделать вывод о существовании самостоятельных мантийных источников для петрогенных и редких некогерентных элементов кимберлитов (Костровицкий и др., 2007), соответственно, литосферного и астеносферного. Такое заключение было основано на факте отсутствия корреляции между изотопно-геохимическими и петрохимическими параметрами [Костровицкий и др., 2007]. Отсюда последовало предположение о том, что мощный поток флюида из астеносферного источника при подъеме в условиях гетерогенной литосферы провоцировал образование локальных кимберлитовых очагов, которые, собственно, и обусловили образование контрастных петрохимических типов кимберлитов. При этом геохимическая специализация кимберлитов обязана, в основном, единому (для всех трубок поля, а возможно, даже для нескольких полей одного возраста) астеносферному флюиду, который, как правило, резко доминировал в редкоэлементном балансе гибридного расплава очага.

В формировании макрокомпонентного состава кимберлитов, помимо расплава, немаловажное, иногда ведущее значение, имел обломочный макрокристалльный материал литосферного происхождения. Максимальное значение литосферный источник приобретает при формировании высокомагнезиального типа кимберлитов, нередко оказывающихся и алмазонасными. Например, в трубке Интернациональная встречаются разновидности порфиривого кимберлита, в котором макро-мегакристы, представленные обломками мегакристаллических дунит-гарцбургитов, занимают 40-60% от объема кимберлита. К такому же выводу мы приходим и при рассмотрении особенностей состава брекчиевых и массивных кимберлитов, слагающих трубочные и даечные тела Куойкского поля, и в частности, трубку Обнаженная. Брекчиевые по сравнению с массивными разновидностями кимберлиты характеризуются более высоким содержанием SiO_2 , MgO и более низким CaO и CO_2 (рис. 2).

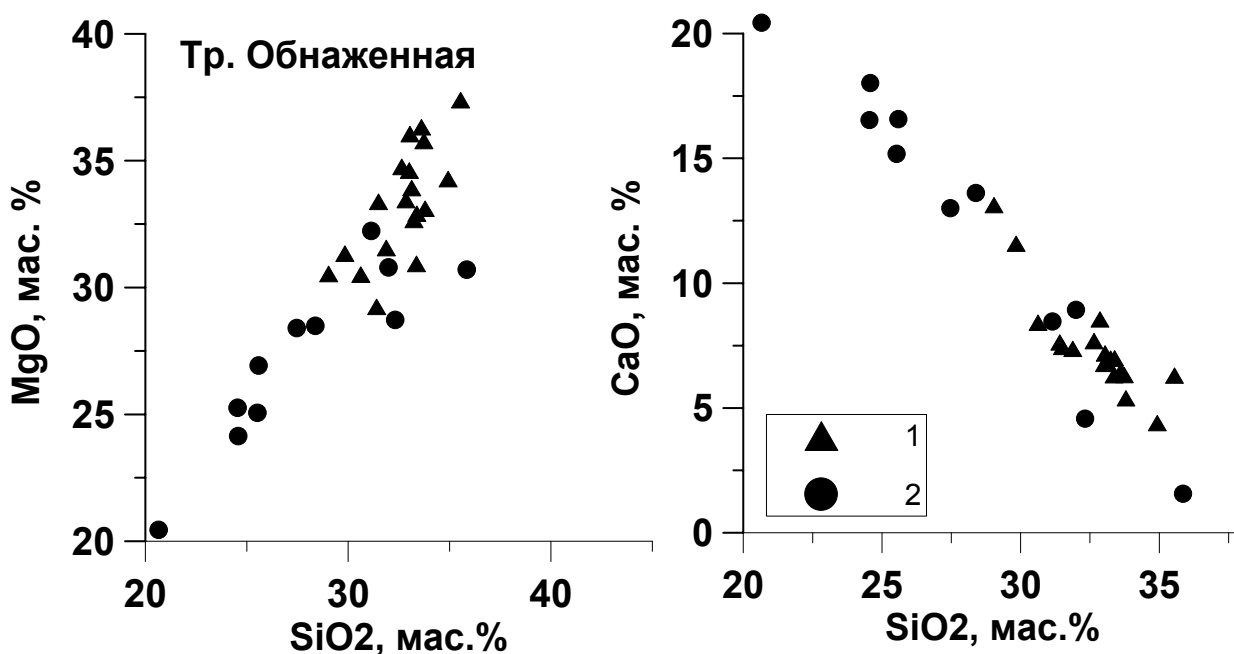


Рис. 2. Корреляционные графики зависимости породообразующих оксидов для кимберлитов трубки Обнаженная. 1 – кимберлитовая брекчия; 2 – массивный порфиристый кимберлит.

Начало формирования брекчий, по-видимому, следует отнести к моменту прохождения кимберлитовым расплавом-флюидом литосферной мантии и связано с процессами

дезинтеграции, захвата и контаминации ее пород. В результате этих процессов магнезиальность кимберлитовых пород, слагающих трубку Обнаженная, существенным образом повысилась.

Как правило, макрокристы оливина (Ol) по составу демонстрируют двухвершинный тип гистограмм [Костровицкий, 1986]. Считается, что Ol с более магнезиальным составом (91-94% Fo) появился за счет дезинтеграции в целом высокомагнезиальной литосферной мантии, а Ol с более железистым составом (86-90% Fo) кристаллизовался из первичного кимберлитового расплава. Соотношение высоко-Mg и относительно низко-Mg оливинов в кимберлитах разных трубок и даже в пределах одной трубки, но в разных структурно-текстурных разновидностях кимберлитов, широко варьирует – от 50 до 100% только высоко-Mg оливина [Костровицкий, 1986]. На наш взгляд, именно соотношение оливинов разного состава может служить в определенной мере показателем степени обогащенности или «засоренности» кимберлитового расплава ксеногенным материалом. Приближенный характер оценки засорения связан с тем, что этот показатель не учитывает количество уже контаминированного расплава ксеногенного материала. Соотношение оливинов может лишь качественно указывать на масштаб происшедшей контаминации. Соотношение оливинов четко коррелируется и с химическим составом породы, и с содержанием пикроильменита в кимберлите. При повышенной концентрации FeO_{total} в кимберлитах относительное количество высоко-Mg оливина заметно снижается; содержание пикроильменита в высокомагнезиальных кимберлитах падает до нуля.

Происхождение низко-Cr мегакристной ассоциации минералов связывается с астеносферным расплавом [Boyd, Nixon, 1975], который, в свою очередь, послужил основой для формирования первичного кимберлитового расплава. Об этом свидетельствуют близость изотопных Sr-Nd систематик, возрастных характеристик для мегакристов и кимберлитов, модельные расчеты состава исходного материнского расплава для мегакристов граната [Костровицкий и др., 2008; Соловьева и др., 2008; Nowell et al, 2004]. Если принять за начало становления кимберлитов кристаллизацию мегакристной ассоциации минералов, а за конец – кристаллизацию оливина основной массы, то эволюция состава кимберлитового расплава будет выглядеть, как происходящая в направлении повышения его магнезиальности. Этот аномальный тренд развития магматического расплава может быть объяснен только непрерывно происходящим процессом контаминации высокомагнезиальными породами литосферной мантии.

Изучение минералов низко-Cr мегакристной ассоциации – пикроильменита и граната показывает [Костровицкий и др., 2007; Костровицкий и др., 2012], что их состав эволюционировал в сторону возрастания содержания MgO и Cr_2O_3 , что явилось отражением проявления процесса контаминации обломочного материала из высоко-Mg, высоко-Cr литосферной мантии. При росте содержания хрома в гранатах распределение REE на графиках начинает приобретать синусоидальную форму.

Таким образом, как химический и микроэлементный состав кимберлитовых пород, так и составы содержащихся в них мегакристов свидетельствуют об участии в их формировании (кристаллизации) двух мантийных источников – литосферного и астеносферного.

Проявления кимберлитового вулканизма нами рассматриваются, как каналы прорыва астеносферного расплава-флюида через литосферную мантию к поверхности Земли, сопровождающегося дезинтеграцией и частичной контаминацией пород мантии. Возникновение разных петрохимических типов кимберлита, возможно, обязано разному соотношению флюидной и расплавной частей астеносферного источника и обусловленной этой причиной разному объему захваченного обломочного материала литосферной мантии. Высокомагнезиальный тип кимберлита формировался при прорыве преимущественно флюидной части астеносферы, производящей более интенсивную дезинтеграцию и последующий захват обломочного литосферного материала. В образовании магнезиально-железистого типа кимберлита участвовали как флюидная, так и расплавная части

астеносферного вещества. Расплавная часть объясняет и повышенное содержание в кимберлитах FeO, TiO₂, и наличие в них мегакристных оливина, граната и пикроильменита.

Исследование выполнено при поддержке Интеграционных проектов № 27.1, №59 и №115.

Литература

Костровицкий С. И. Геохимические особенности минералов кимберлитов. – Новосибирск: Наука. 1986. – 263 с.

Костровицкий С.И., Морикио Т., Серов И.В., Яковлев Д.А., Амиржанов А.А. Изотопно-геохимическая систематика кимберлитов Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 3. С. 350-371.

Костровицкий С.И., Соловьева Л.В., Горнова М.А., Алымова Н.В., Яковлев Д.А. О происхождении мегакристов граната из кимберлитов // Доклады Академии наук. 2008. Т. 420. № 2. С. 225-230.

Костровицкий С.И., Суворова Л.Ф., Яковлев Д.А. Эволюция состава пикроильменита из кимберлитовых трубок Якутии. Тезисы Всес. Совещания «Современные проблемы геохимии» (настоящий сборник). 2012. Иркутск: Институт геохимии СО РАН.

Соловьева Л.В., Лаврентьев Ю.Г., Егоров К.Н., Костровицкий С.И., Королюк В.Н., Суворова Л.Ф. Генетическая связь деформированных перидотитов и мегакристов граната из кимберлитов с астеносферными расплавами // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 4. С. 281-301.

Boyd F.R., Nixon P.H. Origin of the ultramafic nodules from some kimberlites of Northern Lesotho and the Monastery Mine, South Africa. In: Physics and Chemistry of the Earth. New York: Pergamon Press. 1975. V. 9. P. 431-454.

Mitchell R.H. Kimberlites: mineralogy, geochemistry, and petrology. – New York, Plenum Press, 1986. – 442 p.

Nowell G.M., Pearson D.G., Bell D.R., Carlson R.W., Smith C.B. and Noble S.R. Hf isotope systematics of kimberlites and their megacrysts: new constraints on their source regions // Journal of Petrology. 2004. V. 45. N. 5. P. 1583-1612.

Pearson D.G., Shirey S.B., Carlson R.W., Boyd F.R., Pokhilenko N. P., Shimizu. Re-Os, Sm-Nd, and Rb-Sr isotope evidence for the thick Archean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multistage metasomatism // Geochem. Et Cosmochimica Acta. 1995. V 59 (5). P. 959-977.

Smith C.B. Pb, Sr and Nd isotopic evidence for sources of African Cretaceous kimberlite // Nature, 1983. V. 304. P. 51-54.

Tainton K.M., McKenzie D., The generation of kimberlites, lamproites, and their source rocks // Journal of Petrology, 1994. V.35. P. 787-817.

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА ПИКРОИЛЬМЕНИТА ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК ЯКУТИИ

Костровицкий С.И., Яковлев Д.А., Суворова Л.Ф.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: serkost@igc.irk.ru*

Происхождение пикроильменита (Pm) – одного из ведущих типоморфных минералов кимберлитовых пород – до сих пор является предметом дискуссий. Обсуждаются разные точки зрения, в том числе за счет дезинтеграции ильменитсодержащих пород литосферной мантии [Гаранин и др., 1984; Robles-Cruz et al., 2009], как результат кристаллизации в астеносферном слое [Boyd, Nixon, 1975], в результате процессов кристаллизации, сопряженных с процессами формирования кимберлитов [Алымова и др., 2004; Костровицкий 1986; Костровицкий и др., 2006; Nowell et al, 2004]. Как правило, Pm встречается в виде мономинеральных образований (макро-, мегакристов, микрофенокристов), чрезвычайно редко содержащих сингенетичные микровключения других минералов, что ограничивает возможности исследования генезиса этого минерала. Наиболее доказательная аргументация при выяснении их генезиса обеспечивается изучением широких вариаций состава общей совокупности зерен Pm, неоднородности отдельных макро-, мегакристов.

Нами было изучено распределение состава Pm из разных трубок Малоботуобинского поля, в том числе из трубок Мир, Интернациональная, им. 23 съезда КПСС, Дачная, Таежная, Амакинская, Аномалия 21. Характерной особенностью кимберлитов Малоботуобинского поля является присутствие, наряду с распространенным парамагнитным, ферримагнитного при комнатной температуре Pm с содержанием гематитового компонента более 10 мол. % [Францессон, 1968; Гаранин, Кудрявцева, 1979; Гаранин, 1980]. При этом диапазон вариаций химического состава парамагнитного Pm для всех трубок Малоботуобинского поля один и тот же [Гаранин и др., 1984]. Ильмениты из разных трубок Малоботуобинского поля близки и по усредненному химическому составу [Илупин и др., 1974].

Рассмотренный материал позволяет выделить 4 этапа (стадии) образования макро-, мегакристов Pm: 1) астеносферный; 2) литосферный (время прохождения, восхождения кимберлитового расплава, содержащего макрокристы Pm, через литосферную мантию); 3) диатремный и 4) заключительный, приповерхностный (кристаллизация Pm основной массы).

Предполагается, что начальный этап кристаллизации Pm произошел в астеносферном слое [Boyd, Nixon, 1975] совместно с другими мегакристными минералами низко-St ассоциации. Модельный расчет расплава, из которого кристаллизовались мегакристы граната (Grt) и клинопироксена (Cpx) [Соловьева и др., 2008] показывает, что этот расплав отвечал составу щелочного базальтоида, характеризующейся относительно высокой железистостью и низкой хромистостью.

Литосферный этап эволюции состава Pm оказался отраженным, в первую очередь, на изменении содержания Cr_2O_3 , а также, возможно, и содержания MgO в сторону их возрастания. Pm является чутким индикатором химического состава расплава, в котором он находится (из которого он кристаллизуется, или субсолидусно перекристаллизуется). Кимберлитовый расплав-флюид по мере восхождения через литосферную мантию дезинтегрирует породы литосферной мантии, насыщается его высоко-Mg высоко-St обломочным материалом и частично его контаминирует.

О третьем этапе эволюции состава Pm свидетельствуют, с одной стороны, особенности распределения состава Pm в координатах MgO- Cr_2O_3 , четко выраженные в графиках, получивших название «Parabola Haggerty» (рис. 1); а с другой стороны, фазовая неоднородность самих зерен. Особенностью параболического распределения является наличие на соответствующих графиках симметричных двух ветвей – низко-Mg и высоко-Mg, с идентичным переменным содержанием Cr_2O_3 .

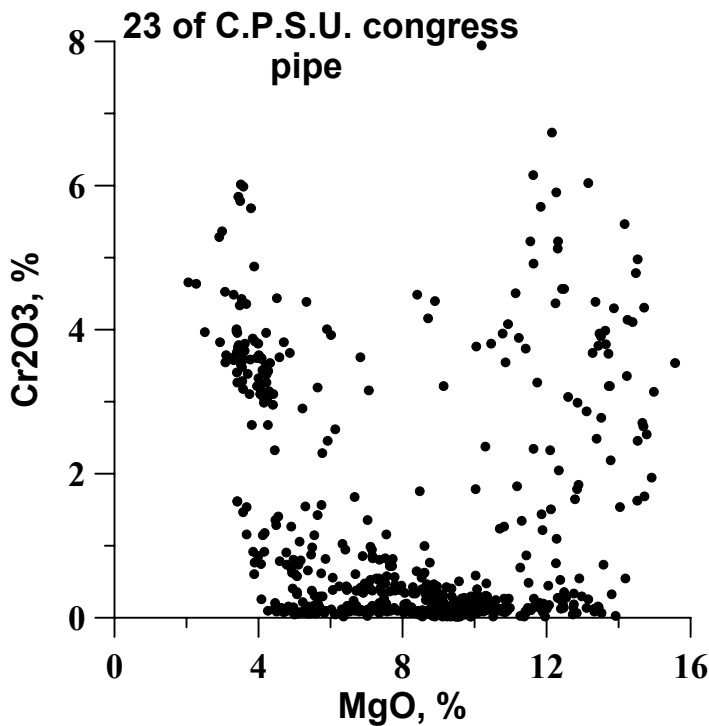
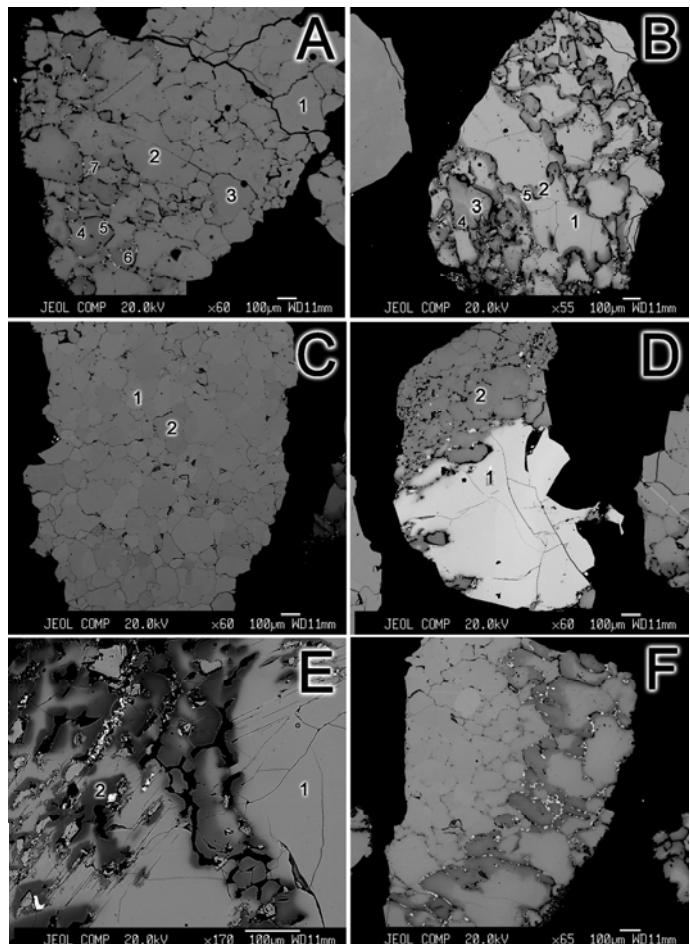


Рис. 1. Распределение состава Птм на графике MgO-Cr₂O₃, названное параболой Хагерти [Haggerty, 1975].

Высоко-Mg ветвь параболы отражает, на наш взгляд, процесс вторичной субсолидусной перекристаллизации Птм, вызванного изменением окислительно-восстановительного потенциала кимберлитового расплава, который, возможно, произошел уже в коровых условиях.

Изучение фазовых неоднородностей Птм дает объяснение, каким образом происходит изменение составов. Фазовая неоднородность макрокристов Птм выражена в образовании относительно высоко-Mg по составу кайм шириной до 100 мкм [Гаранин и др., 1984; Agee et al., 1980] и в более существенном изменении состава, связанного с процессом грануляции и сопровождающей ее субсолидусной полной или частичной перекристаллизации отдельных гранул, — чаще, в периферийных зонах макрокристов (рис. 2). Грануляция и перекристаллизация были вызваны изменением P-T-fO₂ параметров расплава (фугитивности в сторону большей окисленности) при его дальнейшем восхождении. Субсолидусная

Рис. 2. Фотографии в СОМРО отдельных полигранулярных зерен Птм из трубки Мир



Следует заметить, что, кроме параболического распределения состава Птм (которое характерно для трубок Малоботуобинского поля), встречаются и другие типы распределения на графике MgO-Cr₂O₃, например, ступенчатое, при котором каждая из ступеней фиксирует изменение содержания MgO на определенном интервале, при постоянном Cr₂O₃ (характерно для трубок Малоботуобинского поля [Костровицкий и др., 2006]).

Возникновение двух ветвей параболы мы объясняем следующим образом.

Низко-Mg ветвь отражает распределение составов Птм, происходящее в процессе их первичной кристаллизации в астеносферном слое и при восхождении кимберлитового расплава-флюида астеносферного происхождения через литосферную мантию и, таким образом, включает первых два этапа эволюции состава Птм.

перекристаллизация Ilm, ускоренная процессом грануляции, сопровождалась частичным выносом окисленного Fe, Ti и Mn и соответствующим возрастанием его магнезиальности. В интерстициях отдельных гранул полигранулярных зерен, а также на периферии высоко-Mg кайм макрокристаллов обнаруживаются такие минеральные фазы, как титаномагнетит, Mn-содержащий пикроильменит, рутил. Особенностью этого процесса является то, что содержание Cr_2O_3 в макрокристаллах Ilm, судя

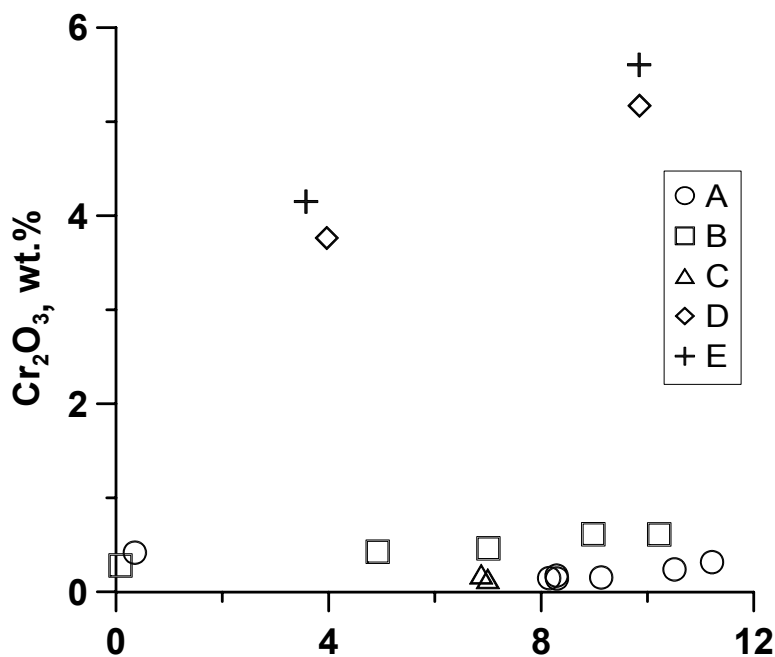


Рис. 3. График состава отдельных зерен ильменита в координатах MgO-Cr₂O₃. Содержание Cr₂O₃ остается неизменным или меняется незначительно при заметном изменении MgO.

по графику MgO-Cr₂O₃ (рис. 3), оставалось неизменным или изменялось незначительно. Согласно экспериментам [Green, Sobolev, 1975] пикроильменит относится к минералам, чутко реагирующим на изменение состава кристаллизующейся среды. И это указывает на отсутствие заметных изменений в составе кимберлитового расплава во время процесса субсолидусной перекристаллизации находящегося в нем Ilm.

Изменение только магнезиальности зерен Ilm при неизменном содержании Cr₂O₃ и обусловило распределение составов, отраженное на графиках «Parabola Haggerty».

Заключительный, четвертый этап кристаллизации (возможно, субсолидусной перекристаллизации мелких зерен) представлен Ilm основной массы. Отличительные особенности его состава –

максимально высокое содержание MgO (до 15%) и низкое содержание Al₂O₃ (как правило, менее 0.3 %) в Ilm из кимберлитов трубки Мир свидетельствуют о процессе, вызванном дальнейшим возрастанием окислительного потенциала и значительным выпадением в результате этого из расплава магнетита и, возможно, глиноземистой шпинели. Высокая магнезиальность остаточного расплава обусловила соответствующий состав кристаллизующегося Ilm. Не исключено, что этот этап совпал с началом процесса позднемагматической серпентинизации кимберлитов. Более высокое содержание MgO в Ilm основной массы по сравнению с макро-, мегакристаллами Ilm подтверждается и литературными данными [Благулькина и др., 1975; Voctor, Boyd, 1980; Pasteris, 1980].

Исследование выполнено при поддержке Интеграционных проектов №27.1, №59 и №115.

Литература

Алымова Н.В., Костровицкий С.И., Иванов А.С., Серов В.П. Пикроильменит из кимберлитов Далдынского поля (Якутия) // Доклады Академии наук. 2004. Т. 395. № 6. С. 799-802.

Благулькина В.А., Губанов В.А., Уманен В.Н., Футергендлер СИ. Микрокристаллы ильменита из кимберлитов Лучаканского района. В кн.: Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. – Л.: Наука. 1975. С. 11-18.

Гаранин В.К. Типоморфизм состава и магнитных свойств, ильменита Малоботубинского и Далдыно-Алакитского кимберлитовых полей Якутской алмазоносной провинции. – М.: ВИНТИ. 1980. № 4041-80. Деп. 9 с.

Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Некоторые зависимости «состав-структура-свойства» для ильменита из кимберлитов Якутии и их минералогическое значение // Записки ВМО. 1979. Ч. 108. Вып. 1. С. 38-47.

Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Сошкина Л.Т. Ильменит из кимберлитов. – М.: Изд-во МГУ. 1984. – 240с.

Илупин И.П., Милашев В.А., Томановская Ю.И., Евдокимов А.Н. Ильменит из кимберлитов Якутии. В кн.: Минералогия, геохимия и прогнозирование алмазных месторождений. – Л.: изд. НИИГА. 1974. С. 5-29.

Костровицкий С.И. Геохимические особенности минералов кимберлитов. – Новосибирск: Наука. 1986. – 263 с.

Костровицкий С.И., Алымова Н.В., Яковлев Д.А., Серов И.В., Иванов А.С., Серов В.П. Особенности химического состава пикроильменита из алмазоносных полей Якутской провинции // Доклады Академии наук. 2006. Т. 406. № 3. С. 350-354.

Соловьева Л.В., Лаврентьев Ю.Г., Егоров К.Н., Костровицкий С.И., Королюк В.Н., Суворова Л.Ф. Генетическая связь деформированных перидотитов и мегакристов граната из кимберлитов с астеносферными расплавами // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 4. С. 281-301.

Францессон Е.В. Петрология кимберлитов. – М.: Недра. 1968. – 200 с.

Agee J.J., Garrison J.R., Ir, and Taylor L.A. Pelrogenesis of oxide minerals in kimberlite, Elliot County, Kentucky. // Amer. Mineral. 1982. V. 67. P. 28-42.

Boctor N.Z., Boyd F.R. Oxide minerals in the Liqhpobong kimberlite, Lesotho // Amer. Mineral. 1980. V. 65. P. 631-638.

Boyd F.R., Nixon P.H. (1975) Origin of the ultramafic nodules from some kimberlites of Northern Lesotho and the Monastery Mine, South Africa. In: Physics and Chemistry of the Earth. – New York: Pergamon Press. V. 9, 431-454.

Green D.H., Sobolev N.V. Coexisting garnets and ilmenites synthesized at high pressures from pyrolite and olivine basanite and their significance for kimberlitic assemblages. Contrib. // Mineral. Petrol. 1975. V. 50. P. 217-229.

Haggerty S.E. The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlite // Physics and chemistry of the Earth. New York. 1975. V. 9. P. 227-243.

Nowell G.M., Pearson D.G., Bell D.R., Carlson R.W., Smith C.B. and Noble S.R. Hf isotope systematics of kimberlites and their megacrysts: new constraints on their source regions // J. of Petrology. 2004. V. 45. N. 5. P. 1583-1612.

Pasteris J.D. The significance of groundmass ilmenite and megacryst ilmenite in kimberlites. // Contrib. Mineral. Petrol. 1980. V. 75. N 4. P. 315-325.

Robles-Cruz S. E., Watangua M., Isidoro L., Melgarejo J.C., Galí S. and Olimpio A. Contrasting compositions and textures of ilmenite in the Catoca kimberlite, Angola, and implications in exploration for diamond // Lithos. 2009. V. 112S. P. 966-975.

РАННЕМЕЛОВОЙ ГРАНИТОИДНЫЙ МАГМАТИЗМ СИХОТЭ-АЛИНЯ: ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ИСТОЧНИКИ РАСПЛАВОВ

**Крук¹ Н.Н., Голозубов² В.В., Гвоздев² В.И., Ковач³ В.П., Загорная³ Н.Ю.,
Москаленко² Е.Ю.**

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail:kruk@igm.nsc.ru*

²*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток,
e-mail:golozubov@fegi.ru*

³*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург,
e-mail:v.kovach@mail.ru*

Позднемезозойский этап геологической эволюции Тихоокеанской окраины Азии характеризовался сочетанием надсубдукционных и трансформных геодинамических режимов, либо сменявших друг друга во времени, либо одновременно существовавших на разноориентированных (характеризующихся различными углами между направлением движения океанической плиты и простираемостью границы «континент-океан») отрезках протяженного окраинно-континентального пояса [Ханчук и др., 1997; Геодинамика..., 2006]. Наиболее масштабным и хорошо изученным на сегодняшний день является раннемеловой этап геологической истории Восточной Азии, с которым связано формирование масштабного Центрально-Сихотэ-Алинского плутонического пояса [Тихоокеанская..., 1991; Геодинамика..., 2006], а также формирование крупных синсдвиговых осадочных бассейнов и проявления специфического базальтового и андезитового вулканизма [Голозубов, Ли Донг-У, 1997; Голозубов и др., 2000; Симаненко и др., 2006 и др.].

Геологические комплексы, связанные с обстановкой трансформного тектогенеза, формировались в Сихотэ-Алине в течение всего раннего мела. Для этого этапа достаточно четко выделяются две стадии, различных как по характеру осадконакопления и стилю тектонических напряжений, так и по характеристикам ассоциирующего магматизма.

Ранняя (берриас-барремская) стадия характеризовалась сдвиговыми перемещениями вдоль зоны Центрально-Сихотэ-Алинского разлома [Иванов, 1972; Ханчук и др., 1997], широким развитием надвиговых деформаций в сопряженных и оперяющих разломных зонах, проявлением интенсивной складчатости на окраине континента (Самаркинский террейн юрской аккреционной призмы) и практически полным отсутствием вулканизма. Для этой стадии был характерен «лавинный» характер седиментации вдоль границы «континент-океан». Именно этому времени отвечало формирование Журавлевского турбидитового бассейна, скорость седиментации в котором по данным [Лисицын, 1988; Голозубов, Ханчук, 1995] достигала 500 м/млн лет. Одновременно вдоль края континента формировались цепочки крупных интрузий с возрастом 130-140 млн лет, сложенных высокоглиноземистыми гранитоидами хунгарийской серии [Изох и др., 1967; Тихоокеанская..., 1991], локализованных, главным образом, в пределах Самаркинского террейна к западу от зоны Центрально-Сихотэ-Алинского разлома.

Для второй (апт-альбской) стадии было характерно резкое усиление тектонической активности (в первую очередь – сдвиговых перемещений в зонах Центрально-Сихотэ-Алинского и Партизанского разломов), заложение на краю континента локальных осадочных бассейнов типа pull-apart (Партизанский, Алчанский и др.), приуроченных к изгибам крупных сдвиговых структур. Активная седиментация в этих бассейнах сопровождалась проявлением небольших объемов специфического базальт-андезит-риолитового вулканизма, сочетающего геохимические характеристики пород надсубдукционного и внутриплитного генезиса. Синхронно с этими процессами в Сихотэ-Алине фиксируется мощный всплеск интрузивного магматизма, проявления которого известны в пределах как Самаркинской аккреционной призмы, так и Журавлевского турбидитового бассейна. Гранитоидные и

габбро-гранитные интрузии этого рубежа, имеющие возраст 110-95 млн лет, были объединены Э.П. Изохом [Изох и др., 1967] в татибинскую серию, а позднее расчленены на ряд самостоятельных комплексов (татибинский, березовско-араратский, успенский, бачелазский и т.д.).

Состав гранитоидов берриас-барремского возраста однотипен для всей изученной территории. Они соответствуют «автономной» (без базитовых предшественников) унимодальной меланогранит-гранитной ассоциации нормальной щелочности ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 6.0-7.5$ мас. %) с существенно калиевой специализацией щелочей ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1.0-1.4$). Породы характеризуются повышенной глиноземистостью ($A/\text{CNK} > 1.1$), умеренной железистостью ($\text{FeO}/\text{FeO} + \text{MgO} = 0.65-0.83$), низкими содержаниями кальция и относятся к высокоглиноземистым гранитоидам по [Изох, 1965] или гранитодам S-типа по [Chappel, White, 1974]. Редкоэлементный состав пород (Rb 150-180 г/т; Sr 120-200 г/т; Ba 450-600 г/т; Y 20-25 г/т; Zr 190-240 г/т; Th 10-15 г/т; U 2-4 г/т; $\Sigma \text{PЗЭ} = 130-160$ г/т; $(\text{La}/\text{Yb})_N = 8-10$; $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.45-0.6$) также типичен для гранитоидов S-типа [Whalen et al., 1987]. Изотопный состав Nd в гранитоидах ($\epsilon\text{Nd}(T) = -2 \dots -3$; $T_{\text{Nd}}(\text{DM}-2) \approx 1.1$ млрд лет) сопоставим с изотопными характеристиками вмещающих осадочных толщ Самаркинского террейна. Таким образом, для берриас-барремской стадии эволюции активной континентальной окраины Сихотэ-Алиня ведущим механизмом формирования гранитоидов являлось анатектическое плавление осадочных пород Самаркинской аккреционной призмы.

Апт-альбские гранитоиды Сихотэ-Алиня характеризуются гораздо более широкими вариациями состава и разнообразием петрогеохимических типов.

Большинство интрузий, локализованных в пределах Самаркинского блока, представлены породами гранодиорит-гранитной ассоциации нормальной щелочности с калий-натриевой специализацией щелочей (отношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ изменяется от 0.5-0.9 в гранодиоритах до 1-1.2 в гранитах). Гранитоиды насыщены глиноземом ($A/\text{CNK} = 0.9-1.05$), имеют повышенные, в сравнении с берриас-барремскими гранитоидами, содержания кальция и фемических элементов, являясь по петрохимическому составу промежуточными между породами I и S-типов (по [Chappel, White, 1974]). Редкоэлементный состав гранитоидов характеризуется более низкими концентрациями Rb (110-130 г/т), Ba (250-400 г/т), Y (10-20 г/т), Zr (110-180 г/т), повышенными содержаниями Sr (300-400 г/т), более крутыми спектрами распределения PЗЭ ($(\text{La}/\text{Yb})_N = 12-15$) при близких их суммарных содержаниях (120-170 г/т), менее выраженной европиевой аномалией ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.6-0.8$). Изотопный состав (Nd в гранитоидах ($\epsilon\text{Nd}(T) = -0 \dots -1$; $T_{\text{Nd}}(\text{DM}-2) = 0.88-1.0$ млрд лет) более радиогенный в сравнении с вмещающими толщами. Особенности геохимического состава и изотопных характеристик гранитоидов свидетельствуют о том, что формирование гранитоидных магм определялось плавлением «комбинированного» источника, включавшего, наряду с терригенными породами, субстраты метабазитового состава, обогащенные радиогенным Nd. По нашим предположениям этими субстратами являлись океанические базальты типа MORB и OIB, разномасштабные включения которых широко распространены в осадочных толщах Самаркинского террейна.

Одновременно ряд гранитоидных интрузий, локализованных в пределах Самаркинского блока (массивы рудного узла «Восток-2», Успенский и некоторые другие интрузивы) демонстрируют признаки корово-мантийного генезиса. В них в качестве включений («автолитов») и синплутонических даек наблюдаются породы основного состава. Эти базиты обогащены калием и фосфором, в меньшей степени титаном, характеризуются повышенными концентрациями элементов, типоморфных для ассоциаций латитового ряда (Sr, Ba, Zr, Hf). Эти особенности базитов наследуются наименее кремнекислыми членами гранитоидных серий (кварцевыми диоритами, гранодиоритами), также обнаруживающими геохимические характеристики, типичные для монцонитоидов, в то время, как наиболее кремнекислые породы (граниты и лейкограниты) по петрохимическому и редкоэлементному составу соответствуют анатектическим породам S-типа [Москаленко и др., 2011]. Вероятнее всего формирование широкого спектра гранитоидов в подобных случаях было связано с

анатексисом осадочных пород под воздействием мантийного базитового очага, обеспечивавшего дополнительную энергию для анатектических процессов и обусловившего смешение коровых выплавов с мантийными магмами.

Гранитоидные интрузии апт-альбского возраста, локализованные в пределах Журавлевского синсдвигового бассейна, немногочисленны. Крупнейшими из них являются массивы Кавалеровского рудного узла (Араратский, Березовский, Порубский, Соболиный и др.). Массивы сложены широким спектром пород от монцогаббро и монцодиоритов до калий-натровых гранодиоритов и меланогранитов [Иванов и др., 1980; Гоневчук, 2002; Гоневчук и др., 2011]. Габброиды обогащены калием (до 2.5 мас. %), Sr (до 1100 г/т), Ba (до 900 г/т), Zr (до 250 г/т), Hf (до 6 г/т), PЗЭ (суммарно – до 150 г/т). Повышенная щелочность, существенно калиевый характер щелочей и аналогичные описанным выше геохимические характеристики характерны также для более кремнекислых пород ареала (кварцевых монцодиоритов, монцогранодиоритов). В то же время, наименее щелочные ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} = 5.5-6.7$ мас. %) гранодиориты характеризуются преобладанием натрия над калием ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 0.6-0.71$), недосыщенностью глиноземом ($\text{A}/\text{CNK} = 0.84-0.92$), обогащены Sr (до 700 г/т), имеют «фоновые» концентрации Ba (< 500 г/т), обеднены Y (< 10 г/т), Th (5-6 г/т), U (1-2 г/т) и PЗЭ (суммарно – до 70 г/т), причем в первую очередь – тяжелыми (Yb < 1 г/т). Для пород характерны асимметричные спектры распределения PЗЭ с $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}} = 12-14$ без аномалии по Eu. Таким образом, наименее щелочные гранитоиды Кавалеровского узла сочетают в себе признаки «стандартных» гранитов I-типа и пород высокоглиноземистых TTG (адакитов). Изотопный состав Nd становится более радиогенным с ростом кремнекислотности пород ($\epsilon\text{Nd}(T) = -3$ в габброидах, -0.7 в монцодиоритах и $+1.5$ – в низкощелочных гранодиоритах). Учитывая геохимические и изотопные данные, формирование пород Кавалеровской ассоциации происходило, преимущественно, за счет смешения в разной степени дифференцированных мантийных магм с выплавками из метабазитов океанического основания Журавлевского террейна при лимитированном участии вещества осадочных толщ.

Таким образом, гранитоидный магматизм раннемеловой трансформной континентальной окраины Сихотэ-Алиня характеризуется неоднородностью и многообразием источников: на ранней стадии существования трансформной окраины (берриас-баррем) за счет анатексиса осадочных пород верхней коры происходило формирование калиевых гранитоидов S-типа. На более позднем, апт-альбском рубеже, внедрение мантийных магм привело к повышению температуры в низах коры, что, в свою очередь, обусловило более активный анатексис, вовлечение в процессы гранитообразования более «тугоплавких» субстратов (океанические базальты) и определило широкое развитие процессов корово-мантийного взаимодействия с образованием пород монцонитоидной серии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН (партнерский интеграционный проект № 79) и РФФИ (проект № 10-05-00486).

Литература

Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / ред. А.И. Ханчук. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 979 с.

Голозубов В.В., Ли Донг-У. Динамика формирования мелового Партизанско-Суходольского эпиконтинентального бассейна (Южное Приморье) // Тихоокеанская геология. 1997. Т. 16. № 6. С. 46-57.

Голозубов В.В., Ли Донг-У, Ханчук А.И. Динамика формирования раннемелового бассейна Кенсан (Юго-Восточная Корея) // Доклады академии наук. 2000. Т. 373. № 6. С. 795-799.

Голозубов В.В., Ханчук А.И. Таухинский и Журавлевский террейны (Сихотэ-Алинь) – фрагменты раннемеловой азиатской окраины // Тихоокеанская геология. 1995. Т. 14. № 2. С. 13-25.

Гоневчук В.Г. Оловоносные системы дальнего Востока: магматизм и рудогенез. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 297 с.

Гоневчук В.Г., Гоневчук Г.А., Лебедев В.А., Орехов А.А. Монцонитоидная ассоциация Кавалеровского рудного района (Приморье): геохронология и некоторые вопросы генезиса // Тихоокеанская геология. 2011. Т. 30. № 3. С. 20-31.

Иванов Б.А. Центральнo-Сихотэ-Алинский разлом. – Владивосток, 1972. – 116 с.

Иванов В.С., Бурьянова И.З., Залищак Б.Л. и др. Гранитоиды и монцонитоиды рудных районов Приморья. – М: Наука, 1980. – 160 с.

Изох Э.П. Гипербазит-габбро-гранитный ряд и формация высокоглиноземистых гранитоидов. – Новосибирск: СО АН СССР, 1965. – 138 с.

Изох Э.П., Русс В.В., Кунаев И.В., Наговская Г.Н. Интрузии Северного Сихотэ-Алиня, их рудоносность и происхождение. – М: Наука, 1967. – 383 с.

Лисицын А.П. Лавинная седиментация и перерывы в осадконакоплении в морях и океанах. – М: Наука, 1988. – 309 с.

Москаленко Е.Ю., Крук Н.Н., Валуй Г.А. Новые данные по геологии и геохимии гранитоидов Успенского массива (Приморье) // Тихоокеанская геология. 2011. № 5. С. 80-92.

Симаненко В.П., Голозубов В.В., Сахно В.Г. // Геохимия вулканитов трансформных окраин (на примере Алчанского бассейна, северо-западное Приморье) // Геохимия. 2006. № 12. С.1251-1265.

Тихоокеанская окраина Азии: магматизм. – М: Наука, 1991. – 269 с.

Ханчук А.И., Голозубов В.В., Мартынов Ю.А., Симаненко В.П. Раннемеловая и палеогеновая трансформные окраины (Калифорнийский тип) Дальнего Востока // Тектоника Азии. – М: ГЕОС, 1997, С. 240-243.

Ханчук А.И., Крук Н.Н., Валуй Г.А. и др. Успенский массив южного Приморья – петротип гранитоидов трансформных континентальных окраин // Доклады академии наук. 2008. Т. 420. № 5. С.664-668.

Chappel B., White A. Two contrasting types of granites // Pacific Geology. 1974. V. 8. N 2. P. 173-174.

Whalen J. B., Currie K.L., Chappel B. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis // Contrib. Mineral. Petrol. 1987. V. 95. P. 407-419.

ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАННЕПАЛЕОЗОЙСКИХ ГРАНИТОВ КЫСТАРЫССКОГО КОМПЛЕКСА И АССОЦИИРОВАННЫХ С НИМИ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ СПОДУМЕНОВЫХ ПЕГМАТИТОВ (РЕСПУБЛИКА ТЫВА, ЮГО-ВОСТОЧНАЯ ЧАСТЬ САНГИЛЕНСКОГО НАГОРЬЯ)

Кузнецова Л.Г.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: lkuzn@igc.irk.ru

Во временном интервале от докембрия до кайнозоя установлена тесная связь крупных полей сподуменовых пегматитов с обстановками растяжения континентальной литосферы, которые проявляются в виде зон долгоживущих глубинных разломов, ограничивающих троговые структуры, либо в виде постколлизийных зон сдвигово-раздвиговых деформаций [Загорский и др., 2011]. Сподуменовые пегматиты в этих геодинамических обстановках проявляются как завершающие члены полихронных гранитно-пегматитовых систем либо как самостоятельный этап в истории магматизма пегматитоносных территорий. Одним из примеров таких рудномагматических систем являются ранне-палеозойские граниты кыстарысского комплекса и близкие им по возрасту, тесно ассоциированные с ними в пространстве сподуменовые пегматиты Южно-Сангиленского пегматитового пояса.

Сангиленское нагорье является частью Тувино-Монгольского массива (ТММ), расположенного в пределах каледонской Алтае-Саянской складчатой области в южном обрамлении Сибирской платформы. ТММ считается гетерогенной структурой, в которой в результате раннекаледонской аккреции были объединены различные по возрасту и условиям формирования комплексы. Установлено, что коллизийные процессы произошли здесь в кембрии-начале ордовика (535-490 млн лет) и сопровождались ремобилизацией фундамента, внедрением орогенных габбро-диорит-гранитных и гранит-лейкогранитных интрузивов [Владимиров и др., 2005]. Затем произошла смена геодинамических обстановок сжатия и коллизийного орогенеза (> 490 млн лет) обстановками растяжения с трансформно-сдвиговым орогенезом (490-430 млн лет) [Владимиров и др., 2005]. В это время, видимо, и сформировалась крупная сдвигово-раздвиговая зона, контролирующая размещение субширотного Южно-Сангиленского пояса сподуменовых пегматитов. Согласно полученным изотопно-геохронологическим данным [Кузнецова, Шокальский, 2011] образование гранитов кыстарысского комплекса (508-488 млн лет) и сподуменовых пегматитов Южно-Сангиленского пегматитового пояса (494±7 и 483±13 млн лет – проявление Сутлуг в западной части пояса и месторождение Тастыг в его восточной части, соответственно) приурочено именно к этому периоду.

Пространственно четко совпадает расположение интрузивов кыстарысского гранитного комплекса в бассейнах рек Хусуин-Гол, Дзос, Кыс-Тарыс, Церигиин-Гол и полей распространения редкометалльных сподуменовых пегматитов, образующих Южно-Сангиленский пегматитовый пояс протяженностью более 120 км. Интрузивы локализованы среди венд-нижнекембрийских карбонатных и гнейсово-сланцевых отложений нарынского комплекса и обычно имеют размеры от 10 до 45 км², редко до 95 км². Большинство из них имеет сложную конфигурацию и тяготеет к зоне антиклинальных структур, вытянутой в субширотном направлении в южной части Сангиленского нагорья, но не контролируется разломами [Шенкман, 1980].

Особенности вещественного состава гранитоидов кыстарысского комплекса изучены нами в трех массивах, расположенных в западной (массив Тумен-Чулу), центральной (массив Учуг-Лык) и восточной (массив Дзос-Хусуингольский) частях субширотного Южно-Сангиленского пояса редкометалльных пегматитов. В составе комплекса выделяют несколько фаз: раннюю – кварцевые диориты, диориты; главную – порфириовидные биотитовые граниты, гранодиориты; позднюю – мелкозернистые биотитовые и двуслюдяные, иногда субщелочные граниты, адамеллиты, а также завершающую –

безрудные кварц-полевошпатовые гранитные пегматиты. Бiotитовые порфиоровидные граниты слагают большую часть площади интрузивов. Сподуменовые пегматиты, несмотря на близкий возраст и пространственную приуроченность, не обнаруживают прямой связи с конкретными гранитными массивами данного комплекса.

Согласно петрогеохимическим классификационным признакам [Frost&Frost, 2008] граниты трех изученных массивов кыстарысского комплекса принадлежат к породам высококаалиевой, щелочно-известковой и железистой серии (рис. 1 а, б, в), что свойственно гранитам А-типа. Наиболее значительно данные признаки гранитов А-типа проявлены в составе биотитовых порфиоровидных гранитов Дзос-Хусуингольского массива, наименее значительно – в гранитах массива Тумен-Чулу. При этом граниты всех трех массивов характеризуются в основном умеренной глиноземистостью (А/СНК варьирует от 0.92 в диоритах до 1.03-1.10 в биотитовых гранитах) и по этому показателю находятся в поле неопределенности гранитов I- и S-типов. Лишь в пегматоидных лейкогранитах поздних фаз кыстарысского комплекса показатель глиноземистости возрастает до 1.15-1.30.

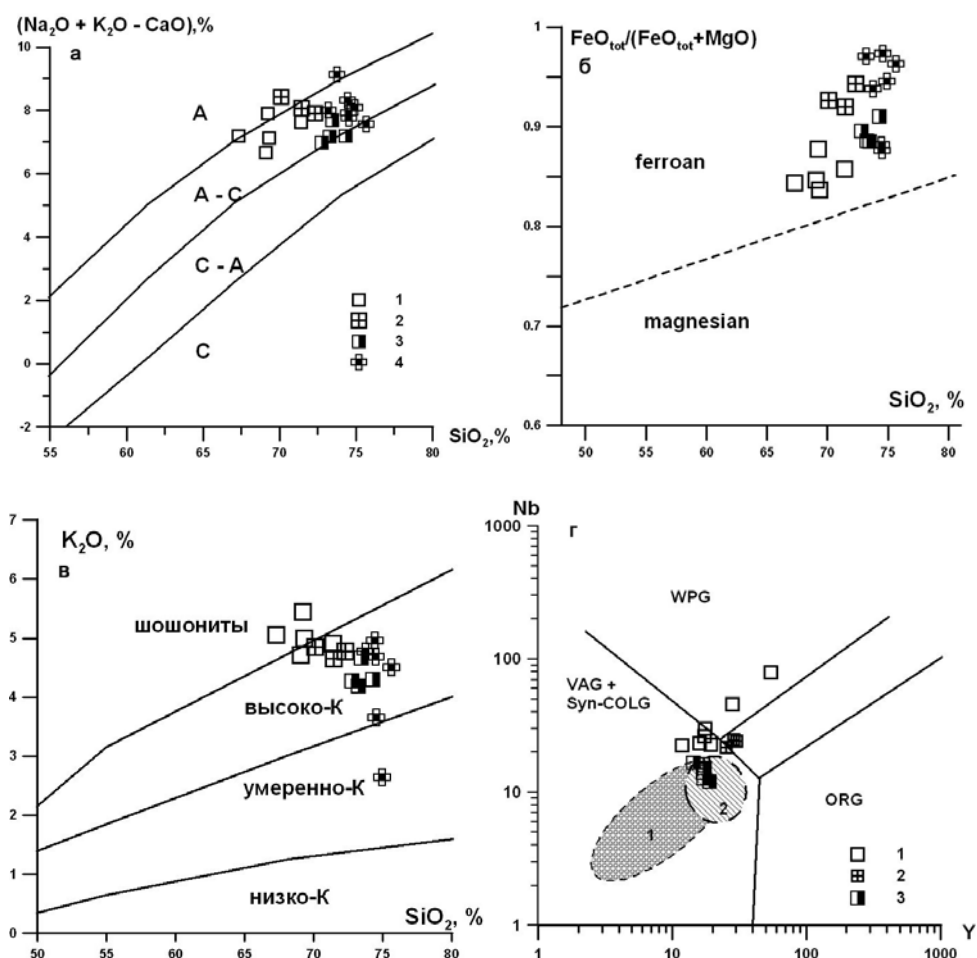


Рис. 1 а-г Классификационные диаграммы для гранитов кыстарысского комплекса. Основа диаграмм а-б по [Frost & Frost, 2008], в – по [Петрографический кодекс России, 2008], г – по [Pearce, 1996]. Обозначения полей гранитов на диаграмме а: А – щелочные, А-С – щелочно-известковые, С-А – известково-щелочные, С – известковистые; обозначение полей гранитов на диаграмме г: WPG – внутриплитные, Syn-COLG – синколлизонные, ORG – граниты океанических хребтов, VAG – граниты вулканических дуг. Точки составов гранитов кыстарысского комплекса (значками). 1-3 биотитовые порфиоровидные граниты трех массивов: 1 – Дзос-Хусуингольского, 2 – Учуг-Лык, 3 – Тумен-Чулу; 4 – двуслюдяные граниты этих трех массивов. На диаграмме г цветом выделены поля составов гранитов ТММ позднекембрийско-ордовикского возраста по [Козаков и др., 2003]: 1 – син- и посткинематические, 2 – щелочные гранитоиды внутриплитных ассоциаций.

Изучение редкоэлементного состава выявило, что порфириновые биотитовые граниты кыстарысского комплекса обогащены Zr, Hf, Nb, Th, REE и одновременно Li, Rb, что нетипично для гранитно-пегматитовых систем, завершающихся сподуменовыми редкометалльными пегматитами. При этом биотитовые граниты и диориты Дзос-Хусуингольского массива, расположенного в восточной части пегматитового пояса, где находится крупное месторождение сподуменовых пегматитов Тастыг, характеризуются более высокими содержаниями Zr, Hf, Nb, Th, REE по сравнению с гранитами массивов Учуг-Лык и Тумен-Чулу, расположенными в его средней и западной частях. Сравнение их редкоэлементного состава с данными по гранитам аналогичного возраста – син- и посткинematическим, а также внутриплитным, распространенным в западной части Сангиленского нагорья (из Баянкольского, Эрзинского, Тесхемского, Нижнеулорского, Чжаргалантского, Башкымугурского и Хоромнугского массивов), по данным [Козаков и др., 2003] показало, что граниты кыстарысского комплекса трех изученных массивов Южно-Сангиленского пегматитового пояса отличаются и от тех, и от других более высокими содержаниями Zr, Hf, Nb, Li, Rb и более низкими Ba, Sr (рис. 2). На дискриминационных диаграммах Nb-Y и Rb-(Y+NB) по [Pearce, 1996] точки составов гранитов кыстарысского комплекса попадают на границу полей внутриплитных и постколлизийных обстановок (рис. 1-г).

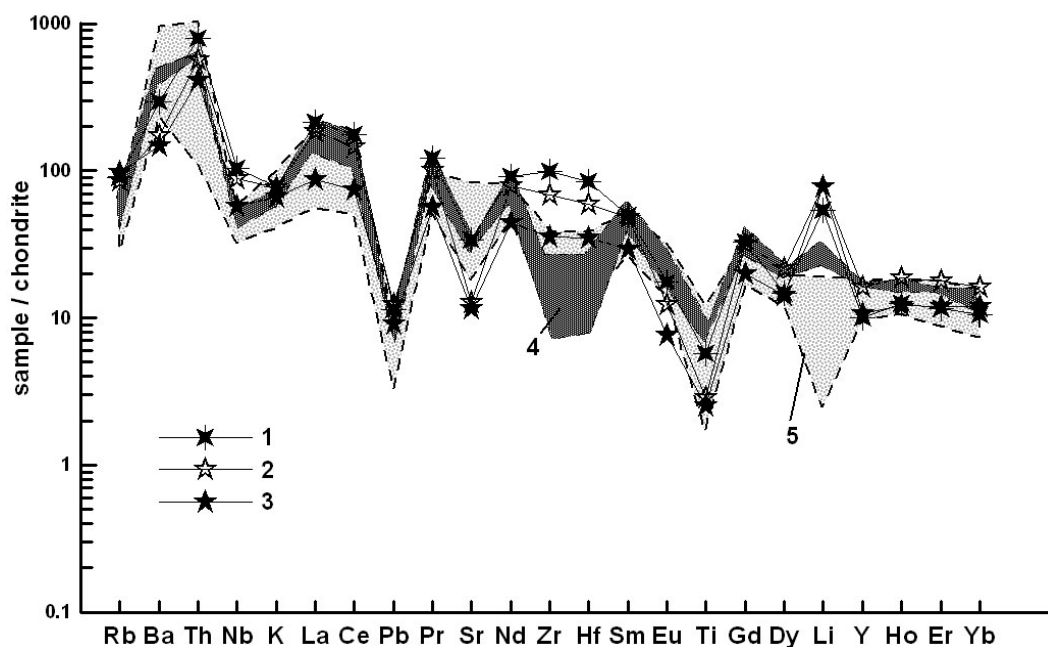


Рис. 2. Нормализованное к хондриту распределение редких и редкоземельных элементов в гранитах кыстарысского комплекса в сравнении с одновозрастными гранитами ТММ.

1-3 средний состав биотитовых порфириновых гранитов из трех массивов кыстарысского комплекса: 1 – Дзос-Хусуингольский, 2 – Учуг-Лык, 3 – Тумен-Чулу; 4-5 – выделены цветом поля составов одновозрастных гранитов в западной части Сангиленского нагорья по [Козаков и др., 2003]: 4 – син- и посткинematические граниты Баянкольского и Нижнеулорского массивов, 5 – щелочные гранитоиды Хоромнугского, Чжаргалантского, Башкымугурского массивов внутриплитной ассоциации.

По мнению [Ларин и др., 2006] совмещение гранитов А- и S-типов, а также пород высококальциевой известково-щелочной, шошонит-латитовой и ультракальциевой магматических серий, обогащенных некогерентными элементами, типично для постколлизийных магматических поясов, трассирующих коллизийный шов транспрессионных орогенов, а их происхождение связано с метасоматизированным

субконтинентальным литосферным источником. Согласно [Владимиров и др., 2005] в позднекембрийско-ордовикское время магматизм в регионе Сангиленского нагорья, входящего в состав Алтае-Саянской складчатой области, являлся отражением взаимодействия мантии и коры в условиях сдвигово-раздвиговых деформаций, когда происходило внедрение мантийных и коровых магм на верхние уровни земной коры. Необычная редкометалльная специализация гранитов кыстарысского комплекса, по-видимому, отражает сильное воздействие мантийных источников на коровые гранитные расплавы.

Литература

Владимиров В.Г., Владимирова А.Г., Гибшер А.С. и др. Модель тектоно-метаморфической эволюции Сангилены (Юго-Восточная Тува, Центральная Азия) как отражение раннекаледонского аккреционно-коллизийного тектогенеза // Доклады академии наук. 2005. Т. 405. № 1. С. 82-88.

Загорский В.Е., Владимирова А.Г., Макагон В.М. и др. Крупные поля сподуменовых пегматитов – индикаторы обстановок растяжения континентальной литосферы // Сб. Граниты и процессы рудообразования. Материалы всероссийской конференции, посвященной памяти академика В.И. Коваленко). ИГЕМ РАН, Москва, 2011. С. 58-59.

Козаков И.К., Ковач В.П., Ярмолюк В.В. и др. Корообразующие процессы в геологическом развитии Тувино-Монгольского массива: Sm-Nd изотопные и геохимические данные по гранитоидам // Петрология. 2003. Т. 11. № 5. С. 491-511.

Кузнецова Л.Г., Шокальский С.П. Месторождения лития в редкометалльных пегматитах Республики Тыва // Литий России (Материалы научно-практического совещания, Новосибирск, 24-26 мая 2011 г.), Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 65-70.

Ларин А.М., Сальникова Е.Б., Котов А.Б. и др. Раннепротерозойские коллизийные и постколлизийные граниты северной части Байкальской складчатой области // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2006. Т. 14. № 5. С. 3-15.

Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. Изд. Второе. – СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2008. – 200 с.

Шенкман Я.Д. Гранитные интрузивные комплексы Восточной Тувы. – Москва: Недра, 1980. – 133 с.

Frost B.R., Frost C.D. A geochemical classification for feldspathic igneous rocks // Journal of Petrology. 2008. V. 49. P. 1955-1969.

Pearce J.A. A user's guide to basalt discrimination diagrams // Wyman D.A. (ed.) Trace elements geochemistry of volcanic rocks: applications for massive sulphide exploration. Geological Association of Canada, Short Course Notes, 1996, V. 12, P. 79-113.

ЭВОЛЮЦИОННЫЕ РЯДЫ И КЛАССИФИКАЦИЯ УЛЬТРАОСНОВНЫХ-ОСНОВНЫХ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВУЛКАНИТОВ НОРМАЛЬНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Куликов¹ В.С., Куликова¹ В.В., Бычкова² Я.В.

¹Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск, e-mail: vkulikova@yandex.ru,

²ИГЕМ РАН, г. Москва, e-mail: yanab66@yandex.ru

Вопросы классификации и номенклатуры ультраосновных-основных высокомагнезиальных вулканитов нормальной щелочности неоднократно обсуждается уже более 30 лет после открытия коматиитов [Классификация..., 1981; 1997; Куликова, Куликов, 1981; Рябчиков и др., 1985; Коматииты..., 1988; Куликов, 1988; Магматические..., 1988; Марковский, Ротман, 1981; Петрографический..., 1995; 2009; Петрохимические..., 2001; Попов, 1988; Смолькин, 1992; Штейнберг, 1985; A Classification..., 1989; Arndt et al., 2008; Davis, 1999; Hanski et al., 2001; Komatiites, 1982; Kulikova, Kulikov, 1995; Le Bas, 2000; Streckeisen et al., 2011 и др.]. Классификации, рекомендованные Подкомиссией по систематике изверженных пород (ПСИП) Международного союза геологических наук, Терминологической комиссией (ТК) и ее преемником Межведомственным петрографическим комитетом РАН (МПК РАН) имеют значительные различия, связанные с разными подходами к построению классификационных таблиц и диаграмм.

Авторы ограничились рассмотрением последних версий международной [Le Bas, 2000] и российской [Петрографический кодекс..., 2009] классификаций, которые выделяют среди высокомагнезиальных вулканитов две группы: высокомагнезиальную, или коматииты и меймечиты, и пикритовую.

Ранее [A Classification..., 1989] к высокомагнезиальным вулканитам относились бониниты ($MgO > 8\%$), пикритовые породы ($MgO > 18\%$), которые подразделялись на пикрит ($Na_2O + K_2O > 1\%$), коматиит ($Na_2O + K_2O < 1\%$ и $TiO_2 < 1\%$) и меймечит ($Na_2O + K_2O < 1\%$ и $TiO_2 > 1\%$). Для первой группы минимальное содержание MgO 18% (вес.%), а для второй – 12%. На диаграмме «сумма щелочей – кремнезем» (TAS) граница между бонинитом и коматиит-меймечит-пикритом устанавливается по содержанию SiO_2 52%. Максимальное содержание щелочей ($Na_2O + K_2O$) принимается для коматиитов и меймечитов 2%, а для пикритов 3%; $TiO_2 > 1\%$ для меймечитов и $< 1\%$ для коматиитов. Но эти параметры не позволяют решить ряд важных задач по разделению: 1) меймечитов и титанистых пикритов с $MgO > 18\%$; 2) коматиитов и низкотитанистых пикритов с $MgO > 18\%$; 3) коматиитов и марианитов, содержащих $SiO_2 < 52\%$. Дискуссионен вопрос о границе пикритов и пикробазальтов по $MgO = 12\%$, поскольку аналогичная граница между коматиитами и коматиитовыми базальтами установлена по $MgO = 18\%$. Классификация ПСИП не рассматривает вопрос о месте наиболее магнезиальных ($MgO > 35\%$) пород (преимущественно, олеиновых кумулятов) коматиитовой и пикритовой серий и о их номенклатуре.

Классификация МПК РАН, разработанная во ВСЕГЕИ и включенная в Петрографический кодекс (ПК) России [Петрографический..., 1995; 2009], также содержит ряд нерешенных вопросов, из которых следует отметить следующие.

- Несмотря на значительное разнообразие высокомагнезиальных ($MgO > 18\%$) вулканитов они объединены в одно семейство – «пикриты» (табл. 1 прил. 1 ПК-2009). Объем этого семейства в ПК-2009 претерпел значительные изменения по сравнению с ПК-1995: увеличено количество видов горных пород до 5 (пикрит, ферропикрит, низкотитанистый пикрит, высокотитанистый пикрит и ультраосновной пикробазальт) вместо 3 (меймечит, пикрит и коматиит) и введены новые параметры, в т.ч. алюмотитановый модуль (АТМ) – Al_2O_3/TiO_2 .

- Приведенные петрохимические составы вулканитов (табл.1, прил. 1 ПК-2009), очевидно, не всегда пересчитывались на 100% (без H_2O , CO_2), как это требует ПК, и поэтому

содержания ряда окислов занижены (особенно SiO_2) на 2-5%, вследствие чего преобладающая часть вулканитов коматиитовой серии оказалась в отряде ультраосновных пород (меньше 45% SiO_2), хотя пересчитанные содержания кремнезема в них составляют 50% и выше, что соответствует основным породам.

- Коматиит рассматривается как структурная разновидность пикрита. Но термин «коматиит» основательно вошел в мировую литературу и понижать его статус как вида (ПК-1995) до разновидности (ПК-2009) нецелесообразно.

- Не решен вопрос о месте низкотитанистых пикритов, которые по ряду петрохимических характеристик сопоставимы с коматиитами.

- Впервые выделенные низко- и высокотитанистый пикриты и ультраосновной пикробазальт недостаточно обоснованы и в качестве самостоятельных видов требуют уточнений.

Авторами на основе анализа последних версий обеих классификаций с привлечением собственных материалов по коматиитовым и пикритовым сериям Фенноскандии, с использованием новых данных по геологии, петрологии и геохимии [Arndt et al., 2008 и др.] предложен новый вариант классификации в формате, принятом для ПК-2009. В основу положены следующие принципы, которые не противоречат рекомендациям ПСИП и ТК.

1. Главный критерий классификации – петрохимический. Его выбор обусловлен тем, что многие высокомагнезиальные вулканиты содержат значительное количество разложившегося или измененного стекла, а первичные минералы (оливины, пироксены, плагиоклазы и др.) редко сохраняются, особенно в докембрийских комплексах, что не позволяет объективно использовать модальный состав этих пород в качестве главного критерия. Использование нормативного состава также представляется нецелесообразным, так как он существенно отличается от модального и мало пригоден для практики.

2. Все используемые химические анализы пересчитывались на 100% (без H_2O , CO_2).

3. Главной границей, отделяющей высокомагнезиальные вулканиты от других вулканитов, признается содержание $\text{MgO}=18\%$, т.е. для первых оно является минимальным, а для вторых – максимальным. Она делит соответствующие ультрамафит-мафитовые петрохимические серии на мафитовые и ультрамафитовые части [Komatiites, 1982].

4. Ультрамафитовые вулканиты с учетом международных и отечественных исторических традиций, особенностей вещественного состава и специфичности структур наиболее представительных пород впервые разделяются на три семейства: коматиитовое, меймечитовое, пикритовое и марианит-бонинитовое. *Эти семейства характеризуются различными временными интервалами своего расцвета в истории Земли (1-е – в архее, 2-е – в протерозое-фанерозое и 3-е – в мезо-кайнозое).*

5. Каждое семейство по содержанию MgO , TiO_2 и $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$, а также величинам отношений $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ подразделяется на самостоятельные виды горных пород с границами между ними по: MgO 18 и 35%; TiO_2 0.5, 1.0, 1.5 и 2.5%; $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 14%. Граница по $\text{MgO} = 35\%$ вводится впервые. Она характеризует максимальное содержание магнезии в коматиитах с оливиновым спинифексом, установленное в природных объектах, и выделяет наиболее магнезиальные магматические расплавы, существовавшие на Земле. Полученные авторами артефакты на основании изучения хромитовых горизонтов крупнейшего в Европе Бураковского расслоенного плутона мафит-ультрамафитов и его сателлита – интрузива Выжиги сумийского возраста, людиковийских даек основного-среднего состава Центральной Карелии и др. в Институте геологии Карельского НЦ РАН в 2009 г. на микроанализаторе «INCA Enerdgy 350» на базе сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LSH» в виде минералов карбидов – ярлонгит (ярлунгит-?), силицидов (хапкеит-?), «самородных» – октиббегит и др. свидетельствуют о возможном доказательстве их непосредственно мантийного происхождения.

6. Разновидности пород выделяются с учетом их минеральных и структурных особенностей, а также некоторых специфических петрохимических параметров (например, содержание Al [Arndt et al., 2008, Komatiites, 1982]).

На основании вышеизложенного и учитывая принятую в отечественной и мировой литературе номенклатуру горных пород, в классификации помещено 7 выделенных видов высокомагнезиальных ($MgO > 18\%$) вулканитов в семействах: коматиитовом – 2 (коматиитовые перидотит-дуниты и коматииты), меймечит-пикритовом – 4 (меймечит, пикрит, ферропикрит и низкотитанистый пикрит) и марианит-бонинитовом – 1 (марианит).

В настоящее время не существует «простой» диаграммы, где бы все выделенные виды занимали строго определенные поля, поэтому необходимо применять наиболее объективные диаграммы, например: $SiO_2 - (Na_2O + K_2O)$, $MgO - TiO_2$, $lg MgO - lg Al_2O_3/TiO_2$ и $Al_2O_3/TiO_2 - CaO/Al_2O_3$, которые прошли апробацию на разных объектах. Учитывая статус ПК как нормативного документа для России, основу его петрохимической базы (классификационной таблицы) составили данные (более 500 химических анализов) наименее измененных высокомагнезиальных вулканитов, изученных на территории России с привлечением материалов по соседним регионам, а также другим континентам и океанам.

Но на диаграмме $SiO_2 - (Na_2O + K_2O)$ наблюдаются значительные перекрытия полей пикрита, меймечита, низкотитанистого пикрита и ферропикрита, а также, частично, коматиита и низкотитанистого пикрита, что отмечалось ранее [Коматииты..., 1988; A Classification..., 1989 и др.] и поэтому было доказано, что она мало пригодна для классификации высокомагнезиальных вулканитов. Диаграмма $MgO - TiO_2$, где поле ферропикрита располагается в центральной части пикритового, низкотитанистые пикриты перекрывают поле коматиитов, но остальные не пересекаются, традиционно наиболее пригодна для классификационных целей, поскольку именно здесь однозначно установлено большинство видовых границ, рекомендуемых нами по: MgO 18 и 35%; TiO_2 0.5, 1.0, 1.5, 2.5%. Некоторые из них приняты в международной (и, частично, российской) классификациях (MgO 18%; TiO_2 0.5, 1.0%).

Известно, что Ti , как один из самых инертных элементов при метаморфизме не испытывает миграции, наряду с Zr , Y , Sc . Он наиболее объективно отражает первичное содержание его в продуктах дифференциации материнской магмы по сравнению с другими базовыми элементами, например, щелочными. На диаграмме $Al_2O_3/TiO_2 - CaO/Al_2O_3$ [Arndt et al., 2008] поля всех видов самостоятельны за исключением совпадающих коматиитового базальта и коматиитовых перидотит-дунитов. Ранее авторы использовали диаграмму $ATM - MgO$ для классификации петрохимических серий [Петрохимические..., 2001], где (в обычных и логарифмических координатах) породные ассоциации выстраиваются в тренды с направлением боуэновской эволюции в сторону уменьшения MgO до 9% при одновременном увеличении щелочей и сохранении относительного постоянства ATM , образуя серии (алливалитовую, марианит-бонинитовую, коматиитовую, пикритовую, меймечит-пикритовую и др.), которые отделяются друг от друга минимальным количеством фигуративных точек.

Э.Хански [Hanski et al., 2001] применял диаграмму $Al_2O_3 - TiO_2$ (в мольных пропорциях) для разделения пикритов и коматиитов района Киттеля (Северная Финляндия), на которой выделялись от низко- к высокотитанистым следующие поля: бониниты, коматииты (Al -деплементированные и Al – недеплементированные), Ti – обогащенные коматииты, пикриты и меймечиты.

Заслуживает более четкого определения термин «высокомагнезиальный вулканит». Если принять для него минимальную границу по содержанию MgO - 18%, то вулканиты с содержанием MgO 8-18% следует именовать «магнезиальный вулканит» (включая коматиитовый базальт, пикробазальт, бонинит и др.).

Требует обсуждения вопрос о дальнейшем расчленении пикритовых пород, в т.ч. с повышенной щелочностью.

Особого внимания заслуживает предложение о целесообразности отнесения к семейству коматиитов (в связи с близостью петрохимических параметров) низкотитанистых пикритов Камчатки и Горгоны, не имеющих оливиновых спинифекс структур, а к семейству меймечитов - пикритов - феррокоматиитов типа Бостон Крик [Arndt et al., 2008] со

структурами спинифекс и повышенными содержаниями титана и железа. Однако это предложение должно привести к процессу соответствующего переименования в будущем уже описанных пород. О готовности к этой процедуре должны ответить в первую очередь Региональные петрографические советы России.

Литература

- Классификация и номенклатура изверженных горных пород. – М: Наука, 1981. – 160 с.
- Классификация магматических (изверженных) пород и словарь терминов. Рекомендации Подкомиссии по систематике изверженных пород Международного союза геологических наук (пер. С.В. Ефремова). – М: Недра, 1997. – 248с.
- Коматииты и высокомагнезиальные вулканиты раннего докембрия Балтийского щита (отв. ред. Богатилов О.А.). – Л: Наука, 1988. – 193с.
- Куликов В.С. О систематике и номенклатуре пород коматиитовой серии // Коматииты и высокомагнезиальные вулканиты раннего докембрия Балтийского щита. Л: Наука, 1988. С.7.
- Куликов В.С., Куликова В.В., Бычкова Я.В. Находка коматиитов саамия (раннего архея) на Балтийском щите // ДАН СССР. 1989. Т.308. №6. С.1441-1445.
- Куликова В.В., В.С. Куликов. Новые данные об архейских перидотитовых коматиитах Вост. Карелии // ДАН СССР. 1981. Т.259. №3. С.693-697.
- Магматические горные породы. Ультраосновные породы (отв. ред. Лазько Е.Е., Шарков Е.В.). – М: Наука, 1988. – 508с.
- Марковский Б.А., Ротман И.К. Геология и петрология ультраосновного вулканизма. – Л: Недра, 1981. – 247с
- Петрографический кодекс (магматические и метаморфические образования). – Л.: ВСЕГЕИ, 1995. – 128с.
- Петрографический кодекс (магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования). – СПб: ВСЕГЕИ, 2009. – 200 с.
- Петрохимические серии магматических пород. /Куликова В.В., Куликов В.С., Бычкова Я.В., Бычков А.Ю. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2001. – 114 с.
- Попов В.С. Бониниты, их происхождение и соотношения с другими типами магматических пород // Записки ВМО, 1988 в. 6 ч. 117. С. 730-746.
- Рябчиков И.Д., Богатилов О.А., Саддеби П., Гирнис А.В., Куликов В.С., Куликова В.В. Эволюция докембрийских коматиитовых магм на примере восточной части Балтийского щита // ДАН СССР. 1985. Т.284. N4. С.973-975.
- Смолькин В.Ф. Коматиитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита. – СПб: Наука, 1992. – 272с.
- Штейнберг Д.С. О классификации магматитов. – М: Наука, 1985. – 160 с.
- A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms. Oxford: 1989. 195 p.
- Arndt N., Leshner M., Barnes S. Komatiite. Cambridge: 2008. 465 p.
- Davis P.C. (ed) Classic Komatiite Localities and magmatic Fe-Ni-Cu-(PGE) Sulphide Deposits of the Abitibi Greenstone Belt, Ontario – Quebec. Sudburi: 1999. 76 p.
- Hanski E., Huhma H., Rastas P., Kamenetsky V. The Paleoproterozoic komatiite – picrite association of Finnish Lapland // J.Petrology. 2001. V.42. P.855-876.
- Komatiites (eds Arndt N., Nisbet E.). London: 1982. 526 p.
- Kulikova V.V., Kulikov V.S. The alumotitanium modulus: the serration indicator of magmatics in the Proterozoic rift structures of the Baltic Shield// Petrology and Metallogeny of Volcanic and Intrusive Rocks of the Midcontinent Rift System. (Abstract) Duluth, Minnesota 1995. P. 89.
- Le Bas M.J. IUGS Reclassification of the High-Mg and Picritic Volcanic Rocks // J.Petrology. 2000. v. 41. №10. P.1467-1470.
- Streckeisen A., Bonin B., Zanettin B., Le Bas M., Bateman P., Le Maitre R. Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms; Recommendation of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. 252 p.

МИНЕРАЛЫ НИОБИЯ В АЛЯСКИТАХ И МУСКОВИТ-РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЕГМАТИТАХ ВОДЛОЗЕРСКОГО БЛОКА (ЮВ ФЕННОСКАНДИЯ)

Куликова¹ В.В., Куликов¹ В.С., Бычкова² Я.В., Икконен³ П.В., Мельник³ Н.А.

¹Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск, e-mail: vkulikova@yandex.ru,

²ИГЕМ РАН, г. Москва, e-mail: yanab66@yandex.ru

³ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Анатумы, email: nat-melnik@list.ru

В пределах Водлозерского блока ЮВ Фенноскандии и в окаймляющих его зеленокаменных поясах кислый магматизм в мезо- и неоархее приобрел самостоятельное значение и проявился при формировании натровых гранитоидов на начальном, а калиевых гранитов и их производных – на заключительном этапе преобразования тоналит-диорит-гранодиоритового комплекса [Куликова, 1993; Петрохимические серии..., 2001; История Земли..., 2005 и др.]. Известно, что многообразие палингенных гранитоидов подчеркивается разными содержаниями редких элементов, позволивших разделить эти породы на 11 геохимических типов (рядов) толеитового, андезитового и латитового: агпайтовые редкометалльные, палингенные известково-щелочные, плюмазитовые редкометалльные, щелочные и щелочные редкометалльные, гранитоиды эндербит-чарнокитовой серии, рапакиви и ультраметаморфические. Плагииграниты ЮВ Фенноскандии близки к среднему геохимическому типу гранитоидов андезитового ряда Л.В. Таусона, где в составе летучих основная роль принадлежит H_2O , Cl , CO_2 [Таусон, 1977; Таусон и др., 1984 и др.].

Трондьемиты и риолиты мезоархее региона встречаются в виде крупных жил с четкими секущими контактами и мигматизируют амфиболиты и тоналиты. Позднекинематические порфириовидные плагиимикроклиновые граниты 1 фазы семейства умереннощелочных гранитов нормального ряда и умереннощелочные лейкограниты принято считать неоархейскими. Они развиты вдоль восточного побережья Онежского, по западному берегу оз. Водлозера и образуют обширные плоские массивы (Кубовский, Охтомозерский и др.), приуроченные к пологим субгоризонтальным зонам отслоения (деламинация – ?) и характеризующиеся небольшой мощностью (10-20м). Граниты возникли, возможно, за счет наложенного окварцевания при аляскитизации и образуют сложнопостроенные многофазные комплексы лейкогранитов–аляскитов–пегматитов, замещающая как тоналиты, так и плагииграниты. При значительном эрозионном срезе эти тела производят впечатление крупных массивов, которые сопровождаются своеобразными полевошпатовыми пегматитами, лейкогранитами и мусковит-редкометалльными пегматитами с возрастом около $2733-2650 \pm 50$ Ма (но, возможно, и моложе), приуроченными к одной из самых поздних устанавливаемых сланцеватостей. Первые признаки формирования этого комплекса относятся к периоду около 2850 Ма, когда по тектоническим зонам стали проявляться калишпатизация субстрата, амфиболовый порфиробластез по нему (а К-Аг-система амфиболов и биотитов нарушалась) и фиксировался метаморфизм высокотемпературной амфиболитовой фации, возможно, обусловленной воздействием мантийного плюма Виндибелт с опережающим его флюидным фронтом.

По своему химическому составу диориты, гранодиориты (тоналиты), плагииграниты (трондьемиты), лейкограниты, мусковит-редкометалльные пегматиты на диаграмме АТМ $[(Al_2O_3/TiO_2) - MgO]$ располагаются в интервалах содержаний MgO , соответственно: 4-1%, 1-0.3%, 0.3-0.1%, <0.1%, что не противоречит диаграмме ТАС $[(Na_2O+K_2O) - SiO_2]$. При этом обнаруживаются две особенности: 1) боуэновская тенденция в нарастании SiO_2 и $H_2O = 1.2-4.3\%$, что контролируется амфиболом и магнетитом, и 2) четкая феннеровская тенденция, наблюдаемая по нарастанию Fe и щелочей от более примитивных тоналитов – натровых риолитов к трондьемитам, гранитам и лейкогранитам. Петрохимически трондьемиты (плагииграниты) коррелируются с составами вмещающих пород: залегающие среди metabазитов имеют более высокое содержание оксидов Ti, Al, общего Fe, Mg, Ca, P, Zr и более низкое – Rb, Sr, Ba по сравнению с аналогичными породами, секущими диорит-

тоналитовые гнейсы. Средние содержания в неизменных-? плагиогранитах: Rb 80г/т, K/Rb 220, в дацитах, соответственно, 49 и 190; в риолитах 41 и 280; концентрации Pb в риолитах 22 г/т-1.5%, Sn до 22г/т, Mo 7-22г/т. Вмещающие породы вблизи жил лейкосомы насыщены минералами-концентраторами K₂O, Rb, Ba – биотитом и микроклином.

Тренд позднекинематических гранитов начинается от тоналитового тренда с MgO = 1.3-1.5% и АТМ = 35-40 с нарастанием значения последнего до 300 и с уменьшением MgO до 0.1-0.2% для пегматитов мусковит-редкометалльной формации (боуэновская тенденция). Они, являясь продуктом максимального флюидообразования, обнаруживают следующую закономерность составов в ряду лейкограниты–аляскиты–пегматиты [Сафронова, Куликова, 1982], соответственно (в%): SiO₂ 70.08-75.64, 72.26-75.46, 63.34-74.8; CaO 0.98-1.26, 0.7-0.98, 0.14-0.56; Na₂O 2.4-4.5, 3.68-4.44, 3.58-7.14; K₂O 3.22-5.55, 3.5-5.31, 3.5-4.64; Li₂O 0.0021-0.0136, 0.0010-0.0044, 0.0018-0.0006; Rb₂O 0.0195-0.0268, 0.0354-0.048, 0.0489-0.0838; (в г/т) Pb 32, 100, 22; Zn 38, 49, 28; Sn 46, 100, 46. В отдельных пробах лейкогранитов и во всех пробах аляскитов и пегматитов приближенно-количественным анализом ранее был установлен Nb [Куликова, 1993]. Контрастность редкометалльных гранитоидов различных геохимических типов наиболее полно проявлена в лейкократовых гранитах и подчеркивается редкометалльным индексом [(F/1000)×(Li+Rb)/(Sr+Ba)], изменяющимся от 0.002 (в плагиогранитах толеитового ряда) до 156 (в онгонитах – литий-фтористой фации плюмазитовых редкометалльных гранитов) [Таусон и др., 1984]. На АТМ-диаграмме эти особенности гранитоидов отчетливо подчеркиваются на уровне содержаний MgO=0.02-0.3%, где устанавливается обратная феннеровской эволюция в гранитах за счет последовательной смены составов полей гранитов от аляскитов до лейкогранитов, обогащенных фтором и флюидами, и выделения почти мономинеральных топазитов [Коваленко, 1977].

П.В. Икконен и Н.А. Мельник [Мельник, Икконен, 2011] получены эксклюзивные результаты радиологических исследований вышеуказанного района в полевых условиях и на стационарной базе, аккредитованной региональной лабораторией радиационного контроля ИХТРЭМС КНЦ РАН, которые показали, что кислые породы Водлозерского блока, в целом, относятся к торийсодержащим. Максимальные значения эффективной удельной активности (A_{эфф}) с учетом неопределенности измерений установлены для тоналитов – 540 Бк/кг и гранитизированных гнейсов – 430 Бк/кг. Во всех исследуемых горных породах были обнаружены природные радионуклиды рядов ²³⁸U((0.1-1.4)×10⁻³ мас.%) и ²³²Th((0.3-3.9)×10⁻³ мас.%), а также ⁴⁰K (0.5-4.8 мас.%). Максимальные содержания ²³⁸U(²²⁶Ra) характерны для лейкогранитов, максимальные содержания ²³²Th обнаружены также в тоналитах, плагиомикроклиновых гранитах и гнейсах. В пробе пегматита из кровли аляскитового гранита в долине р. Черевы на восточной окраине Водлозерского блока обнаружены природные радионуклиды рядов ²³⁸U и ²³²Th (²²⁶Ra, ²¹², ²¹⁴ Pb, ²²⁸Ac, ²¹², ²¹⁴Bi и др.). Средние значения результатов определения в исследуемом образце удельной радиоактивности радиотоксичных нуклидов, находящихся в состоянии радиоактивного равновесия, составляют (Бк/кг): ²²⁶Ra 23.2±4.5; ²³²Th 52.9±7.8; ⁴⁰K 794±140; A_{эфф} 160±28; мощность экспозиционной дозы (МЭД) гамма-излучения на поверхности образцов 0.10-0.15 мкЗв/ч.

Породы гранитоидного ряда характеризуются повышенными содержаниями ториевых минералов (монацит, ксенотим и др.) [Мельник, Икконен, 2011]. Авторами тезисов исследовался образец крупнозернистых мусковит-редкометалльных пегматитов в Институте геологии Карельского НЦ РАН в 2009 г. на микроанализаторе «INCA Enerdgy 350» на базе сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LSH». Установлена ранее неизвестная поздняя минерализация ниобийсодержащих минералов или их фрагментов (рис. 1) переменного состава. Приведенные ниже химические составы минералов (вес.%), полученные на микрозонде, имеют соответствующие координаты на рис. 1. **Рис.1.1:** 1)MgO 0.40, Al₂O₃ 3.81, SiO₂ 38.77, Fe₂O₃ 3.94, ZrO₂ 38.76, Ce₂O₃ 0.90, Er₂O₃ 1.03, Yb₂O₃ 1.32, HfO₂ 1.85, IrO₂ 3.93, ThO₂ 4.25, UO₃ 0.50; 2)SiO₂ 1.88, Fe₂O₃ 94.49, Nb₂O₅ 3.63; 3)MgO 6.76, Al₂O₃ 15.10, SiO₂ 55.52, K₂O 4.14, Fe₂O₃ 18.49; 4) Na₂O 3.16, MgO 0.66, Al₂O₃ 4.70, SiO₂ 18.21, P₂O₅ 18.84, K₂O 1.14, CaO 1.53, TiO₂ 1.28, Fe₂O₃ 18.01, Nb₂O₅ 12.49, Ce₂O₃ 2.10, Ta₂O₅ 4.07, ThO₂

13.20, UO₃ 0.22; **5)**Na₂O 2.31, MgO 1.20, Al₂O₃ 7.02, SiO₂ 17.94, P₂O₅ 23.05, SO₃ 1.68, K₂O 0.98, CaO 2.98, Fe₂O₃ 14.16, Nb₂O₅ 7.31, Ce₂O₃ 4.40, Nd₂O₃ 2.83, Ta₂O₅ 3.03, ThO₂ 10.70; **6)**Al₂O₃ 3.29, SiO₂ 33.81, CaO 0.52, TiO₂ 0.36, Fe₂O₃ 5.34, ZrO₂ 42.37, HfO₂ 1.75, IrO₂ 7.28, ThO₂ 4.83; **7)**Al₂O₃ 2.62, SiO₂ 33.89, K₂O 0.24, CaO 0.34, TiO₂ 0.37, Fe₂O₃ 3.74, ZrO₂ 47.85, HfO₂ 2.26, Ta₂O₅ 0.32, IrO₂ 4.44, ThO₂ 3.67; **8)**Al₂O₃ 3.15, SiO₂ 36.69, K₂O 0.47, CaO 1.88, MnO 2.66, Fe₂O₃ 3.65, ZrO₂ 39.94, HfO₂ 2.28, IrO₂ 3.67, ThO₂ 3.94, UO₃ 0.67; **9)**Al₂O₃ 2.90, SiO₂ 35.95, K₂O 0.49, CaO 1.94, MnO 2.55, Fe₂O₃ 0.82, CoO 0.43, ZrO₂ 41.37, Ce₂O₃ 0.73, HfO₂ 2.39, IrO₂ 4.36, ThO₂ 4.39; **10)**Al₂O₃ 4.38, SiO₂ 39.12, K₂O 1.55, CaO 1.14, MnO 1.31, Fe₂O₃ 1.23, ZrO₂ 41.44, Yb₂O₃ 0.88, HfO₂ 2.18, IrO₂ 2.54, ThO₂ 3.64, UO₃ 0.39; **11)**MgO 0.48, Al₂O₃ 4.28, SiO₂ 41.19, K₂O 0.55, CaO 0.63, MnO 0.65, Fe₂O₃ 2.66, ZrO₂ 41.92, Ce₂O₃ 1.14, HfO₂ 2.28, ThO₂ 3.68.

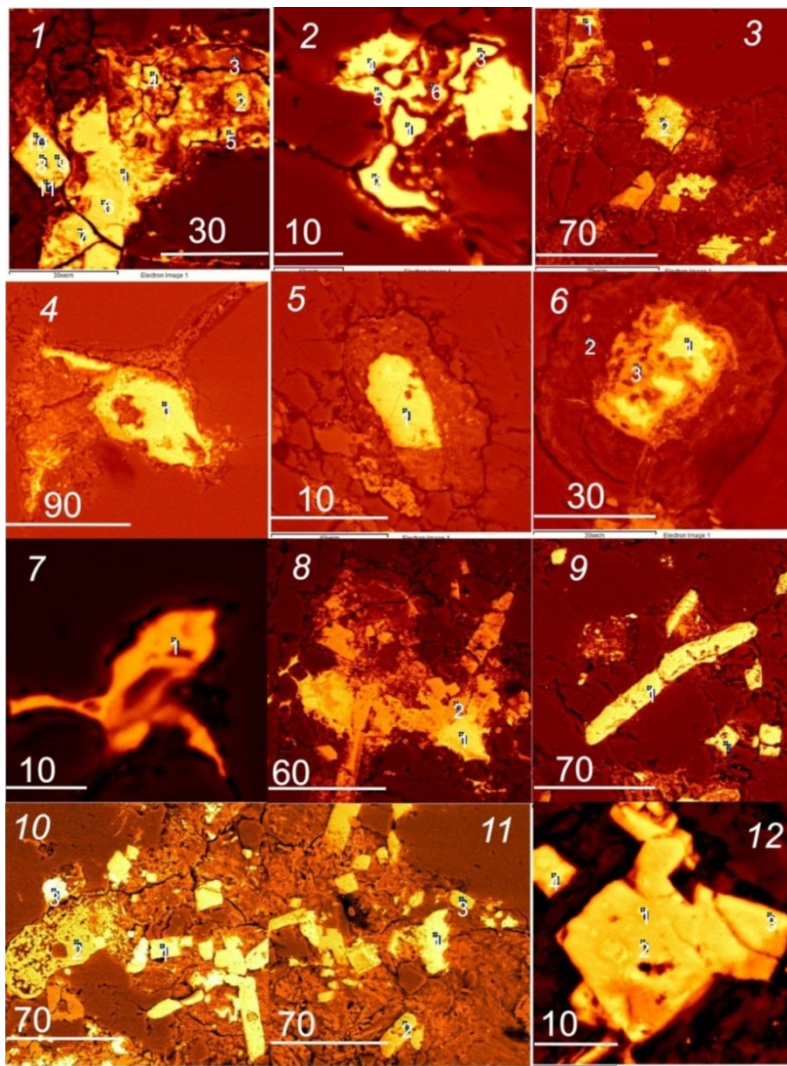


Рис. 1. Акцессорные минералы (в μm) мусковит-редкометалльных пегматитов района оз. Волоцкого (Плесецкий р-н, Архангельская обл.). Пояснения в тексте.

Рис.1.2: **1)**MgO 0.52, Al₂O₃ 2.18, SiO₂ 7.63, CaO 1.50, TiO₂ 1.20, Fe₂O₃ 13.54, Nb₂O₅ 52.95, Ce₂O₃ 2.51, Nd₂O₃ 0.77, Sm₂O₃ 0.77, Ta₂O₅ 3.16, IrO₂ 6.75, ThO₂ 2.17, UO₃ 3.69; **2)**MgO 0.63, Al₂O₃ 2.57, SiO₂ 12.35, P₂O₅ 3.58, CaO 0.72, TiO₂ 1.09, Fe₂O₃ 13.68, Nb₂O₅ 50.57, Rh₂O₃ 1.72, Ce₂O₃ 1.58, Ta₂O₅ 2.70, IrO₂ 1.52, ThO₂ 3.02, UO₃ 3.53; **3)**MgO 0.70, Al₂O₃ 3.94, SiO₂ 15.05, K₂O 0.51, CaO 1.92, TiO₂ 1.09, MnO 0.70, Fe₂O₃ 16.67, Y₂O₃ 3.39, Nb₂O₅ 45.9, Ce₂O₃ 3.96, Ta₂O₅ 1.88, ThO₂ 1.27, UO₃ 2.43; **4)**Al₂O₃ 1.63, SiO₂ 28.62, P₂O₅ 2.63, CaO 1.04, TiO₂ 0.67, MnO 0.58, Fe₂O₃ 8.71, Ce₂O₃ 1.80, Nd₂O₃ 0.99, Ta₂O₅ 0.23, IrO₂ 1.99, PbO 10.32, UO₃ 3.50; **5)**Al₂O₃ 1.43, SiO₂ 30.08, CaO 1.81, TiO₂ 1.15, MnO 1.40, Fe₂O₃ 9.65, As₂O₃ 0.55, Y₂O₃ 4.36, Nb₂O₅ 41.90, CdO 0.47, Ce₂O₃ 3.40, Nd₂O₃ 1.61, Sm₂O₃ 0.88, ThO₂ 1.03; **6)**Al₂O₃ 1.30, SiO₂ 85.81, Fe₂O₃ 3.61, Nb₂O₅ 9.29. **Рис. 1.3:** **1)**Al₂O₃ 2.90, SiO₂ 7.46, P₂O₅ 6.76, TiO₂ 8.07, Fe₂O₃ 7.49, Nb₂O₅ 25.95, UO₃ 41.36; **2)**SiO₂ 14.34, CaO 5.94, TiO₂ 10.03, Fe₂O₃ 8.71, Nb₂O₅ 51.40, ThO₂ 9.57. **Рис. 1.4:** **1)**Al₂O₃ 0.77, SiO₂ 4.87, CaO 5.89, TiO₂ 2.27, MnO 0.78, Fe₂O₃ 11.03, Nb₂O₅ 60.65, Rh₂O₃ 1.29, Ce₂O₃ 2.38, Nd₂O₃ 1.33, Ta₂O₅ 5.06, ThO₂ 2.54, UO₃ 0.82; **2)**Al₂O₃ 2.31, SiO₂ 22.96, CaO 0.83, TiO₂ 0.85, Fe₂O₃ 5.90, ZrO₂ 36.52, Nb₂O₅ 16.96, HfO₂ 2.50, Ta₂O₅ 2.14, IrO₂ 6.75, ThO₂ 2.26; **3)**MgO 1.90, Al₂O₃ 7.30, SiO₂ 21.92, K₂O 0.75, CaO 1.65, TiO₂ 3.38, MnO 0.54, Fe₂O₃ 13.40, Nb₂O₅ 38.13, Ce₂O₃ 3.15, Nd₂O₃ 1.26, Ta₂O₅ 3.44, ThO₂ 3.19; **4)**SiO₂ 4.93, CaO 4.65, TiO₂ 2.88, MnO 3.39, Fe₂O₃ 9.03, Nb₂O₅ 59.58, Ce₂O₃ 2.75, Nd₂O₃ 1.57, Ta₂O₅ 3.50, OsO₂ 5.09, ThO₂ 1.88, UO₃ 0.75; **5)**Al₂O₃ 1.09, SiO₂ 8.13, CaO 2.61, TiO₂ 2.70, Fe₂O₃ 6.74, Nb₂O₅ 63.92, Rh₂O₃ 0.72, Ce₂O₃ 2.26, Ta₂O₅ 6.18, OsO₂ 1.14, ThO₂ 2.95, UO₃ 1.56; **6)**Na₂O 0.35, MgO 5.01, Al₂O₃ 20.81, SiO₂ 55.74, P₂O₅ 0.73, K₂O 3.03, CaO 0.50, TiO₂ 0.30, MnO 0.67, Fe₂O₃ 10.57,

Nb₂O₅ 2.27; **8**)SiO₂ 100.00; **9**)SiO₂ 100.00. **Рис. 1.5:** **1**) SiO₂ 7.13, CaO 2.31, TiO₂ 2.28, Fe₂O₃ 6.00, Y₂O₃ 9.72, Nb₂O₅ 56.49, Rh₂O₃ 2.88, Ce₂O₃ 4.89, Ta₂O₅ 3.74, ThO₂ 4.56. **Рис. 1.6:** **1**) SiO₂ 4.12, Fe₂O₃ 5.71, Nb₂O₅ 31.24, UO₃ 58.94; **2**)MgO 4.93, Al₂O₃ 22.31, SiO₂ 59.97, K₂O 3.64, Fe₂O₃ 9.14; **3**) Al₂O₃ 3.27, SiO₂ 18.36, P₂O₅ 7.32, CaO 1.27, TiO₂ 1.38, Fe₂O₃ 28.84, Nb₂O₅ 17.78, PtO₂ 9.00, ThO₂ 5.81, UO₃ 6.96. **Рис. 1.7:** **1**) SiO₂ 11.69, CaO 2.47, TiO₂ 2.01, MnO 0.62, Fe₂O₃ 15.71, Y₂O₃ 4.42, Nb₂O₅ 44.45, Ce₂O₃ 3.84, Nd₂O₃ 1.83, Sm₂O₃ 1.10, Ta₂O₅ 2.14, ThO₂ 7.20. **Рис. 1.8:** **1**) SiO₂ 12.71, CaO 2.60, Fe₂O₃ 17.48, Nb₂O₅ 56.95, ThO₂ 10.27; **2**) Al₂O₃ 2.86, SiO₂ 38.44, ZrO₂ 52.25, ThO₂ 6.45. **Рис.1.9:** **1**) SiO₂ 42.74, CaO 2.22, ZrO₂ 55.04; **2**) Al₂O₃ 2.67, SiO₂ 35.09, CaO 1.73, ZrO₂ 60.51. **Рис.1.10:** **1**) Al₂O₃ 4.07, SiO₂ 39.16, Fe₂O₃ 3.90, ZrO₂ 52.87; **2**) SiO₂ 12.45, Fe₂O₃ 87.55; **3**) SiO₂ 4.18, CaO 16.51, Nb₂O₅ 79.31. **Рис.1.11:** **1**) SiO₂ 3.63, CaO 3.98, TiO₂ 8.81, MnO 9.63, Fe₂O₃ 23.72, Nb₂O₅ 50.23; **2**) Al₂O₃ 3.87, SiO₂ 37.83, ZrO₂ 50.46, ThO₂ 7.84; **3**) SiO₂ 42.09, ZrO₂ 57.91. **Рис.1.12:** **1**) Al₂O₃ 2.91, SiO₂ 20.52, CaO 0.94, MnO 1.18, Fe₂O₃ 59.21, ZrO₂ 15.24; **2**) Al₂O₃ 3.37, SiO₂ 36.91, CaO 1.80, MnO 3.09, Fe₂O₃ 3.14, ZrO₂ 51.69; **3**) Al₂O₃ 5.34, SiO₂ 43.58, CaO 1.66, ZrO₂ 49.43, **4**) Al₂O₃ 2.79, SiO₂ 33.49, CaO 1.95, MnO 2.73, Fe₂O₃ 25.49, ZrO₂ 33.55.

Nb и Ta находятся в большом числе редкоземельных, титановых и др. минералов: фергусонит (Y, Er, Ce, U)(Nb, Ta, Ti)O₄, эвксенит (Y, Ce, Ca ...)(Nb, Ta, Ti)₂O₆, самарскит (Y,Er ...)₄[(Nb, Ta)₂O₇]₃, ильменорутил (Ti, Nb, Fe)O₂ и др. [Химическая..., 2010]. Состав минералов ряда пироклор–микролит меняется в широких пределах (% масс): Nb₂O₅ 0-63, Ta₂O₅ 0-77, TiO₂ 2-13, ThO₂ 0-5, UO₂ 0-11, UO₃ 0-15, PЗЭ₂O₃ 2-18, SnO₂ 0-4, ZrO₂ 0-6 при общей формуле [Na,Ca][Nb, Ta]₂O₆F. Аналоги вышеописанных минералов Nb встречены практически на всей территории блока как в позднекинематических гранитоидах, так и в людииковийских породах разного состава. Они постоянно ассоциируются с хорошо ограниченными кристаллами циркона, что требует дополнительного изучения.

Литература

- История Земли в галактических и солнечных циклах / Куликова В.В., Куликов В.С., Бычкова Я.В., Бычков А.Ю. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. – 250 с.
- Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов. – Новосибирск: Наука, 1977. – 205 с.
- Куликова В.В. Волоцкая свита – стратотип нижнего архея Балтийского щита. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1993. – 255 с.
- Мельник Н.А., Икконен П.В. Изучение радиационно-гигиенических характеристик типичных геологических объектов Водлозерского блока // Материалы Всероссийской конференции, посвященной 20-летию юбилею НП «Водлозерский»: Особо охраняемые природные территории в XXI в. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. с. 194-198.
- Сафронова Г.П., Куликова В.В. Геохимические критерии в оценке формационной принадлежности пегматитов ЮВ окраины Балтийского щита // Тез. IV семинара по Геохимическим методам поисков месторождений полезных ископаемых. Москва, 1982. Т.3. С. 117-119.
- Петрохимические серии магматических пород //Куликова В.В., Куликов В.С., Бычкова Я.В., Бычков А.Ю. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2001. – 114 с.
- Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М: Наука, 1977. – 267с.
- Таусон Л.В., Антипин В.С., Захаров М.П., Зубков В.С. Геохимия мезозойских латитов Забайкалья. – Новосибирск: Наука, 1984. – 215 с.
- Химическая технология ниобия и тантала: учебное пособие // Маслов А.А. и др. ТПУ. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 97 с.

ГРАНИТОИДЫ ПОЛЯРНОУРАЛЬСКОГО КОМПЛЕКСА: СОСТАВ И ГЕОТЕКТОНИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Куликова¹ К.В., Удоратина¹ О.В., Шуйский² А.С.

¹Институт Геологии Коми НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар,
e-mail: fopolina1@yandex.ru; udotatina@geo.komisc.ru

²Сыктывкарский государственный университет

На Полярном Урале в пределах зоны Центрально-Уральского поднятия на поверхность выведено множество гранитных тел. Объединение части из них в так называемый полярно-уральский ряд гранитоидов произошло в 80-ых годах прошлого века благодаря работам В. Н. Охотникова [Охотников, 1975; Корреляция..., 1985]. К этому времени накопились данные по геологическому положению, петрографическим особенностям, петрохимии пород, а для возрастного расчленения гранитоидов использовался геологический подход и первые геохронологические данные [Караченцев и др., 1974]. В полярноуральский ряд были включены генетически различные комплексы: метасоматический (нодэягинский) и магматические (гердизский и харбейский). Объединение столь различных образований в один ряд основывалось на их предположительном формировании в одно время – раннеордовикское [Корреляция..., 1985].

В дальнейшем было предложено не выделять ряд, а описывать гранитоиды в составе отдельных комплексов. Нодэягинский комплекс включен в состав сядатаяхинского, возраст формирования которого считается венд-кембрийским. Гердизский комплекс стал самостоятельным, и время его образования рассматривается как *протерозойское*. Харбейский комплекс введен в полярноуральский, в котором объединяются мелкие тела хребта Марункеу и Харбейский массив одноименного блока, массив считается петротипом полярноуральского комплекса [Государственная..., 2009].

Породы комплекса района хребта Марункеу слагают небольшие тела, согласные, реже секущие вмещающие метаморфические породы. Размеры тел гранитоидов варьируют в широких пределах: мощность колеблется от десятков метров до 500 м, а протяженность от первых сотен метров до 2 км. Экзоконтактовые изменения выражены частыми микроклинальбитовыми прожилками, окварцеванием, реже калишпатизацией. Эндоконтактовая зона прослеживается по полосе порфиридовидных мелкозернистых гранитов.

Харбейский массив в геологическом строении представлен несколькими телами и располагается в верховье р. Б. Харбей. Главное тело диаметром 1.6 км, сложенное лейкократовыми и аляскитовыми гранитами, имеет в плане изометричную форму и прорывает метаморфизованные вулканогенно-осадочные толщи верхнерифейской няровейской серии [Удоратина и др., 2006].

Проблема возраста гранитоидов полярноуральского комплекса до сих пор не решена. Возраст мелких тел хребта Марункеу до конца не выяснен. Эти образования установлены только в докембрийском разрезе, а современные изотопные исследования показали значения 485.6 ± 7.4 млн лет (U-Pb метод), что отвечает раннему ордовику.

Породы петротипического Харбейского массива показывают большой разброс значений абсолютного возраста. Самый древний возраст по U-Pb методу варьирует от 593 ± 11 до 539 ± 9.4 млн лет. Следующий возрастной этап по U-Pb методу 477 млн лет, что также соотносится с датировками 476 ± 5 млн лет Rb-Sr методом и 475 ± 8 млн лет K-Ar методом в этих породах. Самый молодой возраст по U-Pb методу 373 ± 17 млн лет, что близко возрасту 319 ± 15 Rb-Sr методом и возрасту 326 ± 7.4 K-Ar методом [Удоратина и др., 2006; Коновалов и др., 2011].

Тем не менее, пока возраст комплекса принят как раннеордовикско-нижнепермский (C₁-P₂) в соответствии с дополнением А. П. Прямоносова по листу Q-41-XII [Государственная..., 2009].

Породы полярноуральского комплекса представлены следующими разновидностями: микроклин-пертитовые, микропегматитовые гнейсограниты, крупноочковые микроклин-пертитовые гнейсограниты, гранит-порфиры и гранит-аплиты в районе Марункеу, которые интенсивно катаклазированы и милонитизированы вблизи зоны Главного Уральского разлома; граниты, лейкограниты, аляскиты, аплиты и трондьемиты в пределах Харбейского массива.

Появившиеся новые петрохимические и геохимические данные позволяют более детально рассмотреть эти породы и соотнести обосновать отнесение их к одному комплексу.

Гранитоиды полярноуральского комплекса по петрохимической классификации относятся к семействам гранитов и трондьемитов в основном, нормального щелочного ряда, а гранитоиды, слагающие мелкие тела в окрестностях оз. Ингилор района Марункеу, – к умереннощелочному ряду. Породы являются калиевыми и умереннокалиевыми разновидностями. Гранитоиды тяготеют к известково-щелочному тренду.

На вариационных диаграммах Харкера видно, что фигуративные точки составов гранитоидов полярноуральского комплекса в целом попадают в область одного тренда. Во всех породах с увеличением кремнезема содержания суммы щелочей, CaO, FeO и TiO₂ уменьшаются, а количество Al₂O₃ и P₂O₅ остается практически неизменным. Гранитоиды харбейского массива менее кальциевые, железистые и титанистые по сравнению с остальными породами полярноуральского комплекса.

По классификации Б.Чапела и А.Уайта [Chappell, White, 1974] породы полярноуральского комплекса относятся к гранитоидам А-типа.

Были выделены следующие геохимические параметры гранитоидов окрестностей оз. Ингилор района Марункеу и Харбейского массива. Суммарное содержание редкоземельных элементов (среднее значение) в гранитоидах окрестностей оз. Ингилор – 136 г/т, в гранитоидах Харбейского массива – 70 г/т. Показатель La/Yb наиболее высокий у гранитоидов Харбейского массива (7.2), у гранитоидов окрестностей оз. Ингилор (6.67). Спектры РЗЭ характеризуются отрицательным наклоном с четко проявленным европиевым минимумом и преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми. В гранитоидах окрестностей оз. Ингилор суммарное содержание редких земель заметно выше, чем в гранитоидах Харбейского массива.

Нормированные на гипотетический плагиогранит COX [Pearce et al., 1992] составы рассеянных элементов на спайдердиаграммах показывают, что гранитоиды вблизи оз. Ингилор обогащены крупноионными элементами (Rb, Th) и имеют сходное или слегка повышенное содержание высоkozарядных элементов (Ce, Zr, Hf, Sm, Yb) по отношению к составу гипотетического плагиогранита. Гранитоиды Харбейского массива разделились: одни составы более обогащены крупноионными элементами (Rb, Th) и имеют пониженное содержание высоkozарядных элементов (Ce, Zr, Hf, Sm, Yb) по сравнению с другой частью.

Для интерпретации палеогеодинамических обстановок формирования рассматриваемых пород был использован ряд диаграмм Пирса. На диаграммах Nb-Y, Ta-Yb, Rb-(Y+Nb), (Yb+Ta) фигуративные точки гранитоидов вблизи оз. Ингилор попадают в область внутриплитных образований, а гранитоиды харбейского массива попадают как в область вулканических дуг, так и в область внутриплитных образований.

Геохимически гранитоиды полярноуральского комплекса, обстановка формирования которых реконструируется, как внутриплитная, весьма сходны по своим параметрам с рифтогенными гранитами Очетинской интрузии, фиксирующими начало рифтогенеза на окраине Восточно-Европейского континента в позднем кембрии [Шишкин и др., 2009]. К этому типу гранитоидов полярноуральского комплекса относятся породы мелких тел района Марункеу и часть пород Харбейского массива, датировки которых показывают позднекембрийское-раннеордовикское время. Породы с геохимическими характеристиками вулканических дуг показывают как самые древние (докембрийские), так и самые молодые значения возраста (ранний карбон – поздняя пермь).

Таким образом, выявлено три интервала в эволюции гранитоидов полярноуральского комплекса. Часть гранитоидов кристаллизовалась в интервале 593 ± 11 до 539 ± 9.4 млн лет – это событие отвечает субдукционному этапу, связанному с формированием тиманид. Основной объем гранитоидов был образован в интервале 485-475 млн лет, что соответствует этапу рифтогенеза на окраине Восточно-Европейского континента, а событие с возрастом 319-373 млн лет, скорее всего, фиксирует время метасоматического преобразования пород и связано с коллизионным этапом

Работа проводится в рамках программы фундаментальных исследований РАН № 12-С-5-1024 «Субсинхронное формирование разнотипных гранитоидов: петрогенез, природа источников магм, геодинамика»

Литература

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000. Издание второе. Серия Полярно-Уральская серия – Лист Q-41-I, II (Лаборовая). Объяснительная записка. – СПб.: Изд-во Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2009. – 372с.

Караченцев С. Г., Вигорова В. Г., Краснобаев А. А., Степанов А. И. Радиологическое расчленение гранитоидов Приполярного Урала // Магматизм, метаморфизм и оруденение в геологической истории Урала: Материалы III Уральского петрографического совещания. Свердловск, 1974. С. 65.

Коновалов А.Л., Лохов К.И., Мельгунов А.Н., Бережная Н.Г., Богомолов Е.С., Капитонов И.Н., Пресняков С.Л. Доордовикские гранитоиды и молибденитовые руды Харбея (Полярный Урал) – геология, изотопная геохронология и геохимия // Региональная геология и металлогения. 2011. С. 12-28.

Корреляция магматических комплексов Европейского северо-востока СССР / В. Н. Охотников, В. И. Мизин, Л. Т. Белякова и др. // Серия препринтов «Научные рекомендации – народному хозяйству». Сыктывкар, 1985. Вып. 53. 24 с.

Охотников В. Н. Геология рудных образований Полярного Урала. – Л.: Наука. 1975. – 173 с.

Удоратина О.В., Капитанова В.А., Андреичев В.Л. Гранитоиды Харбейского массива (Полярный Урал) /Петрология и минералогия севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 2006. Вып. 4. С. 39-50. (Труды Института геологии Коми научного центра Российской АН; Вып. 120).

Шишкин М.А., Шкарубо С.И., Маркина Н.М., Молчанова Е.В., Калаус С.В. Основные итоги создания комплекта государственной геологической карты м-бы 1:1000000 (3-е поколение) листа R-41 (Амдерма) / Геология и минеральные ресурсы Европейского северо-востока России: Материалы XV Геологического съезда республики Коми. Т. II. Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 183-185.

Chappell B.W., White A.J.R. Two contrasting granite types // Pacific Geology. 1974. № 8. P. 173-174.

Pearce J, Harris N, Tindle A. Trace Element Discrimination Diagrams for the Tectonic Interpretation of Granitic Rocks// Journal of Petrology. 1992. V. 25. Part 4. P. 956-981.

МЕТАСОМАТИТЫ ПО ВУЛКАНИТАМ СЕВЕРО-БАЙКАЛЬСКОГО ВУЛКАНО-ПЛУТОНИЧЕСКОГО ПОЯСА (СБВП)

Куш Л.В.

*Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск,
e-mail: kousch@igc.ikr.ru*

В течение последних десятилетий внимание исследователей многих стран привлекает этап становления континентальной земной коры в нижнем (среднем) протерозое, когда в краевых частях докембрийских платформ происходило формирование крупных вулканоплутонических поясов, сложенных кислыми калиевыми магматитами (при ограниченном развитии базальтоидов) и терригенными породами. Значительный интерес к таким образованиям докембрия определяется как возможностью приблизиться к решению ряда фундаментальных проблем геологии докембрия, так и повышенной потенциальной рудоносностью вулканоплутонических пород таких поясов.

Бериллий-редкоземельные метасоматиты в вулканоплутонических породах хибеленской свиты.

Один из участков развития бериллий-редкоземельной минерализации располагается в вулканотектонической структуре типа очаговой кальдеры проседания, которая в плане имеет почти изометричное очертание и размеры до 18 км в поперечнике [Булдыгеров, Собаченко, 2005]. На этом участке покров риолитов хибеленской свиты интродурирован телами субвулканических трахириодацитов и гранит-порфиров, а также дайками габбро-диабазов мощностью до 50 м и протяженностью до 7 км. Вытянутые и неправильные по форме тела метасоматитов с нечеткими контактами имеют протяженность десятки-первые сотни метров, развиты в покровных риолитах и структурно контролируются субмеридианальными разрывными нарушениями. Возраст проявления метасоматитов определен U-Pb методом по цирконам 1820.8 ± 6.7 млн лет [Собаченко и др., 2000]. Геохимические особенности вулканоплутонических пород в районе проявления метасоматитов отражены на рис. 1.

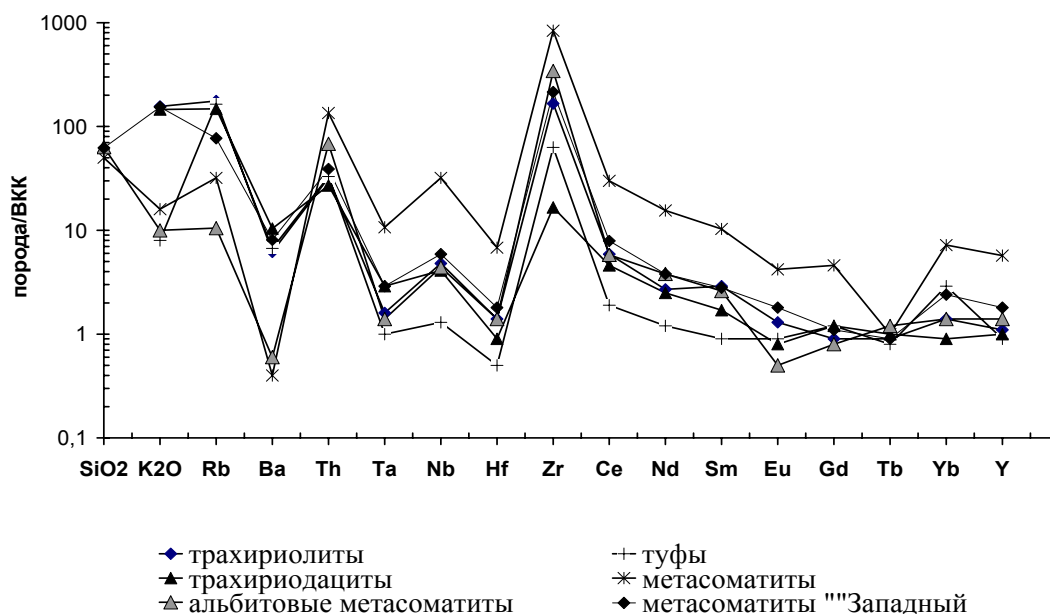


Рис.1 Спайдерграмма составов вулканитов хибеленской свиты СБВП и развитых в них метасоматитов

В риолитах покрова, редко в трахириодацитах развиты альбитовые (натровые) метасоматиты эпидот-хлоритового типа. Минеральный состав метасоматитов: кислые

плагиоклазы (преимущественно альбит), микроклин-пертит, кварц (тремя минералами сложено до 80-90% объема породы), эпидот, хлорит, гематит, редко – реликты биотита, карбонаты, флюорит, акцессорные минералы. Большая часть гематита в породе рассеяна в главных породообразующих минералах (из-за этого альбит в крупных обособлениях имеет розоватую окраску). В породе нередко развиты линзообразные обособления хлорита и эпидота, а также маломощные прожилки гематита. Отмеченные минеральные ассоциации свидетельствуют о том, что метасоматиты формировались в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма при высокой активности кислорода. Редкометалльная минерализация в метасоматитах представлена фенакитом, гадолинитом, ортитом, цирконом и циртолитом, тантало-ниобатами.

Ураноносные альбититы в осадочно-вулканогенных породах домугдинской свиты.

В районе междуречья Кутимы и Черепанихи домугдинская свита сложена преимущественно покровными дацитами, реже андезитами и незначительным количеством осадочно-вулканогенных пород [Собаченко и др., 2005]. Геохимические особенности вулканитов свиты и метасоматитов отражены на рис. 2.

Ураноносные метасоматиты развиты в песчаниках и в меньшей степени в бластотектонитах дацито-андезитового состава домугдинской свиты.

Метасоматиты представляют мелкозернистые лейкократовые розоватые и зеленовато-розовые породы, часто с полосчатой текстурой, обусловленной прерывисто-полосчатым «струйным» расположением агрегатов темноцветных минералов. Минеральный состав пород (объем. %): кварц – 20-30, альбит – 60-70, микроклин – до 3-5, эгирин – до 3-5 и выше, эпидот – до 1-5, акцессорные минералы. Значительное преобладание в породах альбита дает основание для отнесения их к альбититам. Присутствие в породах эгирина отличает их от близких по составу редкометалльных альбититов эпидот-хлоритового типа, проявленных в отдельных структурах СБВП.

Ураноносные альбититы, развитые в песчаниках, относительно выдержаны по химическому составу. Они характеризуются умеренным содержанием $\text{SiO}_2 = 65.2-66.0$, а также фемических компонентов при преобладании Fe_2O_3 над FeO и CaO над MgO . Породы характеризуются повышенной щелочностью ($K_{\text{агп}} = 0.92-1.0$) при резком преобладании натрия ($\text{Na}_2\text{O} = 10.1-10.5$ мас.%) над калием ($\text{K}_2\text{O} = 0.05-0.07$ мас. %).

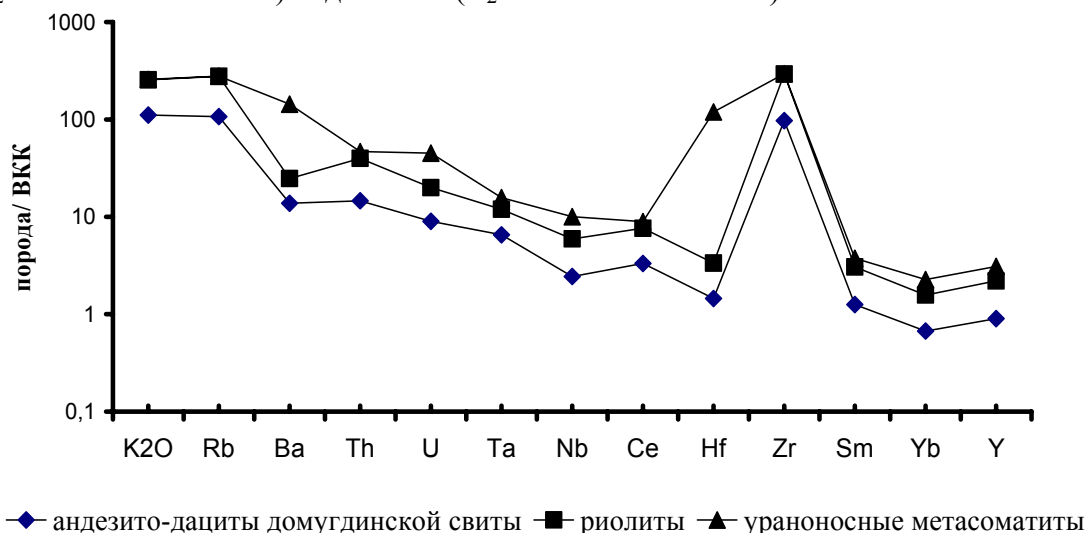


Рис. 2 Спайдерграмма для составов андезито-дацитов домугдинской свиты протерозоя; риолитов малокозинской свиты (пород фундамента СБВП) и развитых в них ураноносных метасоматитов.

Природа растворов, участвовавших в процессах метасоматоза, и источники радиоактивных элементов не ясна, но их парагенетическая связь с вулcano-плутоническими породами домугдинской свиты раннего протерозоя весьма вероятна.

Урансодержащие метасоматиты в породах кристаллического фундамента Северо-Байкальского вулcano-плутонического пояса.

В гранитоидах фундамента процессы низкотемпературного диафтореза выражены замещением первичных темноцветных минералов хлоритом и эпидотом, нередко встречается кальцит. Для этих пород характерны гранобластовые структуры. В тектонических швах, которые структурно контролируют тела низкотемпературных метасоматитов, в гранитоидах развиты бластотектониты, причем обнаруживаются признаки неоднократного проявления дислокационного метаморфизма [Геология и сейсмичность..., 1984].

Петрохимические черты гранитов выражены в пересыщенности их SiO_2 при постоянном преобладании K над Na и относительно невысоком содержании суммарного Fe, MgO, CaO. В этих породах установлены низкие содержания F (0.02 мас. %), (здесь и далее в г/т) В 6-7, Be 1,5, Sn 3, Zn 50-75, Sr до 130, при умеренном содержании Ba до 1100 и Pb 90-116. Слабо затронутые процессами диафтореза андезиты покрова, перекрывающего породы фундамента, по геохимическим особенностям близки к андезитам домугдинской свиты акитканской серии.

U-содержащие метасоматиты образуют сближенные вытянутые тела с нечеткими контактами, которые приурочены к «омоложенным» круто- и пологопадающим бластотектонитовым швам. Структурно-геохимический контроль редкометалльных метасоматитов проявляется также в их приуроченности к контактам разнородных по химическому составу и физико-механическим свойствам пород: гранитоидам и осадочно-вулканогенным породам, гранитоидам и диабазам.

При натровом метасоматозе образованы мелко-среднезернистые красноватые породы, сложенные (в %) кварцем (25-40, редко до 80), ортоклазом (15-20), альбитом (25-45), хлоритом (1-5), гематитом, пиритом, халькопиритом, урановыми и другими акцессорными минералами. Главные структурно-текстурные особенности метасоматитов наследуются от бластотектонитов гранитоидного состава, в которых они развиты. В зонах трещиноватости кварц-ортоклаз-альбитовых и кварц-альбит-ортоклазовых пород развиты хлорит, кальцит, флюорит, гематит, эпидот, относящиеся к поздней стадии процесса. С этой стадией процесса связано формирование радиоактивной минерализации, представленной главным образом настураном и титанатами урана. Широкое распространение в породах гематита свидетельствует о том, что процессы низкотемпературного метасоматоза развивались в условиях высокой активности кислорода. Относительно пород субстрата – диафторированных гранитоидов раннего протерозоя – ураноносные натровые (в том числе с флюоритом) и натро-калиевые метасоматиты близки по уровням концентраций большинства петрогенных компонентов, отличаясь лишь несколько более низкими содержаниями Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO, MgO, R_2O и повышенными концентрациями фтора.

В метасоматитах кроме избирательного накопления U по отношению к Th (U/Th = 2-56, редко до 183), заметного концентрирования таких редких элементов, как Be, Li, Nb, Ta, Zr, РЗЭ, не фиксируется.

Литиеносные метасоматиты в вулcano-плутонических породах хибеленской свиты СБВП

В районе г. Черского проявлены литиеносные метасоматиты (северо-восточные склоны г. Черского Байкальского хребта). Покров трахиандезитов хибеленской свиты акитканской серии с линзующимися пластообразными телами туфов прорван телами аляскитовых гранитов, которые по составу близки к гранитам III фазы ирельского комплекса СБВП, в том числе к тем, которые проявлены в Даванской зоне смятия. На фоне того, что средние содержания лития в акитканских породах колеблются от 9 до 46-50 г/т, в литиеносных туфах его содержания увеличиваются до 800-2660 г/т [Собаченко, 1975]. Литиеносные

метасоматиты развиты преимущественно по туфам, первичный состав которых точно не определен из-за неравномерного проявления в них низкотемпературного метасоматоза.

Минеральная ассоциация литиеносных метасоматитов характерна для низкотемпературных (зеленосланцевых) условий формирования пород, сами литиеносные метасоматиты являются продуктом перекристаллизации литиеносных туфов. Главные отличия составов литиеносных метасоматитов от пород субстрата – слабо измененных туфов («литоносные туфы») – выражены более низкими содержаниями в первых MgO, CaO, Na₂O, а также Sr, Ba и более высокими концентрациями Rb при близких уровнях содержания Li и F.

Источники растворов, инициировавших формирование низкотемпературных метасоматитов, надежно не установлены. Их появление является удивительным на фоне общего для толщи дефицита лития. Эти образования парагенетически могут быть связаны с аляскистыми гранитами, которые характеризуются наиболее высокими содержаниями фтора, редких щелочей, Nb, Ta, Zr, Hf, РЗЭ и других редких элементов.

Литература

Булдыгеров В.В., Собаченко В.Н. Проблемы геологии Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2005. – 184 с.

Геология и сейсмичность зоны БАМ. Глубинное строение. – Новосибирск: Наука, 1984. – 174 с.

Докембрийская геология СССР. – Л.: Наука, 1988. – 440 с.

Собаченко В.Н. О гранитоидах, повторной гранитизации и метасоматических процессах в зонах глубины разломов Западного Прибайкалья / Геохимия и петрология метасоматоза. – Новосибирск: Наука, 1975. С. 44-62.

Собаченко В.Н., Бибикова Е. В, Кирнозова Т.И., и др. Уран-свинцовое датирование поздних магматитов и редкометальных метасоматитов Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса // Геохимия. 2005. № 12. С. 1240-1246.

Собаченко В.Н., Сандиминова Г. П., Булдыгеров В.В. и др. Новые данные к обоснованию верхней возрастной границы проявления магматизма в Северо-Байкальском вулканоплутоническом поясе протерозоя / Изотопное датирование геологических процессов: новые методы и результаты. Тезисы докл. I Рос. конф. по изотопной геохронологии. – М.: ГЕОС, 2000. С. 345-348.

Вещественные особенности, механизмы образования и эволюция раннедокембрийских гранитоидов при становлении континентальной коры юга Северо-Азиатского кратона

**Левицкий¹В.И., Котов²А.Б., Резницкий³Л.З., Левицкий¹И.В., Сальникова²Е.Б.,
Бараш³И.Г., Анисимова²И.В.**

¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vlevit@igc.irk.ru;*

²*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург,
e-mail: akotov@peterlink.ru;*

³*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: garry@crust.irk.ru*

Гранитоиды в южной части Северо-Азиатского кратона (Присянском краевом выступе фундамента Сибирской платформы) слагают его основную часть, занимая порядка 60 % площади. Они присутствуют в многофазных интрузиях и телах гранитоидов, образующихся при ультраметаморфических (ультраметагенных) преобразованиях (гранитизации). Последним присуща последовательность: субстрат (гнейсы, сланцы) – плагиоклазовые и калишпатовые мигматиты – теньевые плагиоклазовые и калишпатовые мигматиты – автохтонные и аллохтонные гранитоиды. Состав ультраметаморфических гранитоидов зависит от субстрата [Петрова, Левицкий, 1984]. Присянский краевой выступ включает Иркутский, Жидойский, Китойский, Булунский, Бирюсинский, Гарганский блоки (террейны), каждый из которых характеризуется развитием присущих только им совокупностей гранитоидных и/или метаморфических комплексов.

Наиболее древние палеоархейские тоналит-трондьемит-гранодиоритовые ассоциации (ТТГА) относятся к комплексу гранито-гнейсов основания Онотского и Таргазойского зеленокаменных поясов (ОЗП и ТЗП) и встречаются в них в виде тектонических пластин и линз. Породы подобного состава известны в шарыжалгайском и китойском комплексах, но достоверных их датировок нет.

В неархее гранитообразование начинает широко проявляться в шарыжалгайском и китойском комплексах Прибайкальской гранулит-гнейсовой (ПрГГО), а также в тоналитах и трондьемитах ОЗП и ТЗП Восточно-Саянской гранит-зеленокаменной областей (ВСГЗО). В полосе их распространения выделяется китойский ультраметаморфический гранитоидный комплекс [Магматические формации..., 1989], приуроченный к зоне сочленения ПрГГО и ВСГЗО. В Иркутском и Жидойском блоках эти гранитоиды образуют линейные тела мощностью до 100 м, в Китойском - массивы площадью до 1-2 км², а в Булунском – до 10 км². Составы гранитоидов китойского ультраметаморфического комплекса широко варьируют в зависимости от субстрата и степени его преобразований. Наибольшим распространением пользуются плагиоклазовые и калишпатовые мигматиты, теньевые калишпатовые мигматиты, автохтонные и аллохтонные граниты, чарнокитоиды, мигматит-граниты. К этому возрастному эпизоду относятся ТТГА Гарганского блока.

В палеопротерозое ультраметаморфические гранитоиды (мигматиты, граниты, чарнокитоиды) также развиваются в шарыжалгайском и китойском полиметаморфических комплексах, а многофазные гранитные батолиты – в зоне сочленения ПрГГО и ВСГЗО. Первые слагают субпластовые, линзовидные тела от 0.2-1.0 м до 0.5-2.0 км, а вторые массивы от сотен метров до десятков километров в Саянах на протяжении 250-300 км.

По возрасту и масштабам гранитообразования, механизму и геодинамическим обстановкам, фиксируемых в вещественных характеристиках гранитов, выделяются: 1) ТТГА гранито-гнейсов основания ОЗП, ТЗП и Гарганской глыбы и замещающие их ультраметаморфические гранитоиды китойского комплекса; 2) неархейские и 3) палеопротерозойские ультраметаморфические гранитоиды в полихронных метаморфических шарыжалгайском и китойском комплексах; 4) посткинematические (интрузивные) гранитоиды, приуроченные к зонам сочленения ПрГГО и ВСГЗО.

Палеоархейские ТТГА представлены массивными и полосчатыми тоналитами и трондьемитами. Для них получены оценки возраста в интервале 3.2-3.4 млрд лет. При этом значения $(Rb/Sr)_0$ ТТГА расположены в диапазоне ВАВI (0.699-0.701), а $T_{Nd}(DM)=3.5-3.6$ млрд лет. Большая часть ТТГА относится к высокоглиноземистым тоналитам и трондьемитам и, судя по высоким содержаниям CaO, Sr, низким – K₂O, Rb, близка к гранитам I-типа [Chappel, White, 1974], а по значениям La_n/Yb_n и Yb_n – к архейским ТТГА [Martin, 1994, 1999 и др.].

Неоархейские катаклазированные тоналиты и трондьемиты слагают докембрийское основание Гарганской глыбы. В тоналитах (данные Е.Б. Сальниковой, И.В. Анисимовой) присутствуют цирконы двух генераций, отражающих время кристаллизации расплавов тоналитов (2.725 млрд лет) и ультраметаморфических преобразований (2.611 млрд лет). По возрасту, распределению петрогенных и редких элементов эти породы полностью идентичны классическим ТТГА [Martin, 1994].

Аналогами ТТГА ОЗП, ТЗП и Гарганской глыбы по петрохимическим данным являются тоналитовые гнейсы Амитсок (Гренландия) и Уйвак I (п-ов Лабрадор), а также глиноземистые тоналитовые гнейсы Свазиленда. Считается, что ТТГА образуются или при плавлении океанической коры в зоне субдукции, или при плавлении метабазитового или плагиогнейсового протолита в основании утолщенной коры [Martin, 1999 и др.].

Ультраметаморфические гранитоиды, развитые по ТТГА, относятся к китойскому ультраметаморфическому комплексу. Они занимают секущее положение в гранито-гнейсах ОЗП, ТЗП, Гарганской глыбы, содержат реликты тоналитов и трондьемитов с переходами к плагиомигматитам, калишпатовым и теневым калишпатовым мигматитам, гранитам. Для мигматитов и гранитов Rb/Sr методом были получены оценки возраста 2.6-2.2 млрд лет [Сандиминова и др., 1993]. Ультраметаморфические гранитоиды развитые по тоналитам и трондьемитам (табл., выб. 4), отражают замещаемый субстрат ТТГА.

В полихронных шарыжалгайском (Иркутный, Жидойский блоки) и китойском (Китойский, Булунский блоки) комплексах, гранитоиды (включая эндербиты, чарнокиты, мигматиты, гиперстеновые плагиогнейсы) составляют 70-75%, определяя их вещественно-структурный облик как гранитных купольных структур. Здесь установлено участие пород, по крайней мере, двух возрастных эпизодов гранулитовой фации [Сальникова и др., 2007] неоархейского и палеопротерозойского, соответственно в шарыжалгайском (2.56-2.65 и 1.85-1.87 млрд лет) и китойском (2.48-2.54 и 1.84-1.87 млрд лет) комплексах. В них возможно присутствие палео- и мезоархейских ТТГА. Такие соотношения разновозрастных пород в едином разрезе объясняются их тектоническим совмещением.

Неоархейские гранитоиды китойского ультраметагенного комплекса, развитые в гранулитовых шарыжалгайском и китойском комплексах, по щелочнометалльности варьируют от низкощелочных до субщелочных, а по геохимическим параметрам относятся к ультраметаморфическому типу гранитов [Таусон, 1977] – обогащены TiO₂, Al₂O₃, K₂O, Ba, LREE, Zr, Cr, Ni (табл., выб. 1-3). Средневзвешенный состав выборки гранитоидов (плагиоклазовые и калишпатовые теновые мигматиты, граниты, мигматит-граниты, чарнокитоиды) китойского ультраметаморфического комплекса в шарыжалгайском (Иркутный и Жидойский блоки) и китойском (Китойский блок, бассейн р. Китой) комплексах для большинства элементов близок (табл., выб. 1-3). Гранитоиды, развитые по ТТГА ОЗП и ТЗП, существенно отличаются по распределению редких элементов от пород, развитых по гранулитам. Практически при одинаковых содержаниях SiO₂, Al₂O₃, K₂O во всех ультраметаморфических гранитоидах китойского комплекса, развитым в ТТГА, присущи пониженные содержания тех элементов, которыми они обеднены, – TiO₂, железа, MgO, CaO, Ba, Sr, F, Sn, La, Ce, Nd, Yb, Y, Zr, Zn, Cu, Cr, V, Ni, Co, Sc. Субстрат шарыжалгайского и китойского комплексов насыщен этими элементами и поэтому граниты, развитые по ним, обогащены ими. Гранито-гнейсы ТТГА являются более благоприятным субстратом для формирования гранитов, чем основные и кислые орто- и парапороды шарыжалгайского и китойского комплексов.

Средние содержания петрогенных (мас.%) и редких (г/т) элементов в неархейских (1-4, 9) и палеопротерозойских (5-8, 10) гранитоидах

№№ пп	1(129)	2(30)	3(53)	4 (52)	5(297)	6(62)	7(23)	8(28)	9 (212)	10 (113)
SiO₂	68.14	69.82	70.42	71.93	69.65	71.97	73.05	71.02	69.46	72.01
TiO₂	0.59	0.47	0.40	0.24	0.46	0.49	0.41	0.31	0.49	0.41
Al₂O₃	14.41	13.98	14.23	14.68	14.01	12.98	12.43	14.74	14.20	13.38
Fe₂O₃общ.	1.86	1.67	0.90	0.68	4.40	3.81	3.41	3.84	1.47	3.68
MgO	1.52	1.19	1.27	0.57	1.38	0.58	0.39	0.53	1.33	0.50
CaO	2.51	2.18	1.92	1.48	2.06	1.52	1.51	1.69	2.20	1.57
Na₂O	2.97	3.03	3.10	4.00	2.57	2.20	2.18	2.58	3.03	2.32
K₂O	4.17	4.24	3.94	4.07	4.54	4.17	3.91	3.80	4.12	3.96
P₂O₅	0.14	0.13	0.08	0.08	0.20	0.13	0.10	0.11	0.12	0.11
Li	17	19	16	17	17	9	22	10	17	14
Rb	126	127	116	161	110	164	253	129	123	182
Ba	990	974	755	531	1193	1072	1195	1325	906	1197
Sr	262	238	222	226	249	196	152	386	241	245
F	875	836	731	497	367	690	2680	516	814	1195
Sn	3.6	3.3	2.3	2.3	2.3	6.2	7.1	4.5	3.1	5.9
La	62	62	65	24	58	72	110	42	63	75
Ce	96	92	121	44	101	102	180	82	103	121
Nd	42	43	51	17	38	52	82	38	45	57
Y	26	30	26	10	22	37	48	16	27	34
Zr	213	230	203	139	185	290	290	227	215	269
Pb	24	27	23	37	24	32	40	29	25	34
Cr	52	43	51	11	79	11	15	8	49	11
V	71	60	55	18	51	35	19	24	62	26
Ni	25	23	26	8	29	6	8	3	25	6
Co	12	10	11	4	9	5	6	3	11	5

Примечание. Гранитоиды китойского ультраметагенного комплекса: 1 – в шарыжалгайском комплексе, 2-3 – в китойском комплексе (2 – р. Китой, 3 – р.р. Малая Белая - Онот), 4 – в гранито-гнейсах ТТГА ОЗП и ТЗП, 9 – средневзвешенное значение для неархейских гранитоидов китойского ультраметаморфического комплекса в породах гранулитовой фации. Гранитоиды: 5 – синколлизонные ультраметаморфические в шарыжалгайском комплексе; 6-8, 10 – посткинematические – шумихинского (6), саянского (7) и приморского (8) комплексов; 10 - среднее значение для посткинematических гранитоидов.

Палеопротерозойские магматические породы гранитного состава представлены: 1) в Иркутском блоке – синколлизонными ультраметаморфическими теневыми мигматитами, параавтохтонными и аллохтонными гранитами, развитыми по породам шарыжалгайской серии; 2) в Китойском блоке – ультраметаморфическими гранитами и пегматитами; 3) в Иркутском, Китойском и Бирюсинском блоках – посткинematическими гранитоидами саянского и шумихинского комплексов. Последние обычно слагают трехфазные массивы. Породы первой фазы представлены гранодиоритами (\pm амфибол, биотит), сиенитами, кварцевыми сиенитами и диоритами, второй – гранитами, а третьей – лейкократовыми гранитами и пегматитами. В гранитоидах всех комплексов наблюдается преобладание K₂O над Na₂O, железа над Mg, повышенные содержания K, Ba, Sr, LREE, Zr, Co, Cr и пониженные – V (табл., выб. 6-8). Л.В. Таусон [1977] относил саянский комплекс к палингенным гранитам известково-щелочного ряда. На дискриминационных диаграммах составы главных фаз магматитов, отражающих состав родоначальных магм, расположены в поле гранитов А-типа или тяготеют к границе полей гранитоидов вулканических дуг и внутриплитных, что

характерно для постколлизийных (посткинематических) гранитов. Рубежи их становления (1855-1871 млн лет) соответствуют периодам формирования ультраметаморфических гранитоидов шарыжалгайского и китойского комплексов (1853-1868 млн лет). Последние образуются в результате замещения метаморфических пород гранулитовой фации с наследованием их вещественных характеристик под воздействием глубинных мантийных флюидов, обогащенных Si, Na, K, Rb, Ba, Pb, La, Ce, Nd, Zr. Составы гранитоидов саянского, шумихинского и приморского комплексов по уровням концентраций большинства элементов близки к средневзвешенным содержаниям для ультраметаморфических гранитоидов шарыжалгайской серии (табл. выб. 5-8, 10). Повышенные количества в ультраметагенных гранитоидах железа, MgO, CaO, P₂O₅, Cr, V, Ni, Co и пониженные SiO₂, Rb, F, Sn, Zr отражают определяющее влияние на них субстрата гранулитов, а повышенные содержания в посткинематических гранитах Rb, Sn, F, Pb – магматической и эманационной дифференциации (табл. выб. 5-8, 10).

Ультраметаморфическое гранитообразование (гранитизация) в шарыжалгайской серии происходило с перерастанием метасоматического замещения в магматическое и приводило сначала к появлению локальных магматических обособлений, а затем к становлению крупных очагов с кристаллизацией магм на месте или после перемещения. В палеопротерозое формирование ультраметагенных гранитов в высокометаморфизованных комплексах и становление посткинематических гранитоидов в слабометаморфизованных областях связано во времени и парагенетически. Ультраметаморфические гранитоиды сопряжены с процессами регрессивного гранулитового метаморфизма посткульминационного периода. Приведенные свидетельства о генетической связи с ними гранитов саянского, шумихинского и приморского комплексов говорят в пользу орогенного (постколлизийного), а не анорогенного (внутриплитного) геодинамического режима их формирования. Редкометалльная (Li, Sn, Nb, Ta, Be Cs, LREE, W, U) специализация гранитоидов обусловлена процессами кристаллизационной и эманационной дифференциации кислых апоультраметаморфических (палингенно-метасоматических) магм после перемещения вдоль зон глубинных разломов в верхние структурные этажи от уровней гранулитовой до низкотемпературных фаций.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 11-05-00771.

Литература

Магматические формации юга Восточной Сибири и Северной Монголии (Объяснительная записка к карте масштаба 1:500000, Ред. Абрамович Г.Я.). 1989. – 119 с.

Петрова З.И., Левицкий В.И. Петрология и геохимия гранулитовых комплексов Прибайкалья. – Новосибирск: Наука, 1984. – 200 с.

Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Левицкий В.И. и др. Возрастные рубежи высокотемпературного метаморфизма в кристаллических комплексах шарыжалгайского выступа фундамента Сибирской платформы: результаты U-Pb датирования единичных зерен циркона // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2007. Т. 15. № 4. С. 3-19.

Сандимирова Г.П., Левицкий В.И., Пахольченко Ю.А. и др. // Rb-Sr возраст и геохимия рудоносных формаций Онотско-Савинского междуречья (В. Присаянье) / Изотопное датирование эндогенных рудных формаций. – М.: Наука 1993. С. 92-102.

Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М.: Наука. 1977. – 279 с.

Chapped B. W., White A. J. R. Two contrasting granite types // Pacific Geology. 1974. V. 8. P. 173-174.

Martin, H. The Archean grey gneiss and the genesis of continental crust. In: Condie, K.C. (Ed.), Archean Crustal Evolution. Elsevier, Amsterdam. 1994. P. 205-259.

Martin, H. The adakitic magmas: modern analogs of Archean granitoids // Lithos. 1999. V. 46. P. 411-429.

СВЯТОНОСИТЫ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ – ПРОДУКТЫ КОРОВО-МАНТИЙНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

**Левицкий¹ В.И., Резницкий² Л.З., Скляр² Е.В., Левицкий¹ И.В.,
Ковач³ В.П., Макагон¹ В.М.**

¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vlevit@igc.irk.ru;*

²*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: garry@crust.irk.ru;*

³*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург*

Святоноситы (андрадитовые сиениты) были открыты П. Эсколя в 1914 г. во время его работы в составе Радиевой экспедиции под руководством В.И. Вернадского на байкальском п-ове Святой Нос [Eskola, 1921] в Восточной Сибири. До настоящего времени причины и механизм образования святоноситов не определены, однозначные критерии выделения их как магматических пород не разработаны, существуют и проблемы с их идентификацией. В мире святоноситы распространены крайне ограничено и Байкальский регион является крупнейшей и пока единственной в мире провинцией их широкого развития, что также требует объяснения. Общим для массивов святоноситов является присутствие ранних меланократовых андрадитсодержащих апоалюмосиликатных метасоматитов или известковых скарнов с переходами от них через мезолитовые разности в единых телах к лейкократовым и мезократовым автохтонным и аллохтонным разновидностям. Только разности, имеющие явно интрузивные взаимоотношения и структурно-текстурный облик магматических пород, сложенные калиевым полевым шпатом, гранатом гроссуляр-андрадитового ряда, плагиоклазом, пироксеном, иногда нефелином следует относить к святоноситам. В Мире святоноситы известны:

В телах среди кальцитовых мраморов святоносской серии – Марковский и Эскольский массивы на п-ове Святой Нос; в слюдяном комплексе в районе карьера Перевал.

На контакте чарнокитоидов с доломит-кальцитовыми мраморами – Мало-Быстринский массив (Юго-Западное Прибайкалье).

В массивах габброидов – Лево-Безымянский, Бурутуйский (Юго-Западное Прибайкалье), Верхнекаменский, Гутарский, Малоянгозинский, Сосновский (Присянье), Кукуртский (Восточный Памир).

На контакте гранитов с мраморами – Согдиондонский массив мамско-оронского и ряд массивов конкудеро-мамаканского комплексов (Северное Прибайкалье).

В массивах нефелиновых и щелочных сиенитов – Сыннырский, Бамбуйский, Ботогольский (Северо-Восточное Прибайкалье); Тажеранский (Западное Прибайкалье); Дежневский (Чукотка); Фадью-Куда (Таймыр); Тежсар (Армения); Патомский (Горная Шория); Дахунурский и Чикский (Тува), а также на Тянь-Шане – в Туркестанском (Зардалек) и Алайском (Дара-Пиоз) хребтах, на Восточном Памире (Дункельдык).

В контактах вулканитов с известняками Армении (Сурбкарский массив), в трахитах и трахит-фонолитах США (Аризона), в лавах Италии (Везувий), Монголии (Мушугай-Худук).

В контактах мигматизированных сланцев гренвилльского комплекса с кальцитовыми мраморами Халибертон-Банкрофт (Канада, Онтарио).

Среди ультрабазитов, щелочных пород и карбонатитов Швеции (Альне), Кольского полуострова (Африканда, Вуоярви), Восточной Сибири (Гули – Якутия, Белая Зима – Иркутская область), Канады (Ока – Квебек), США (Айрон-Хилл – Колородо), Бразилии (Якуперанга – Сан-Пауло), Норвегии (Фен).

В мире известно 50 мест находок святоноситов, 18 из них – в Байкальской провинции Центрально-Азиатского складчатого пояса (ЦАСП). Они известны в нежеописанных массивах.

Марковский и Эскольский массивы залегают согласно с вмещающей амфиболито-карбонатной толщей и друг с другом в виде изолированных тел в кальцитовых мраморах вне контактов с магматическими породами. Непосредственно в контактах мраморов со святоноситами или сиенитами отмечаются соответственно гранат-пироксеновые или

пироксеновые скарны [Левицкий, Петрова, 1982]. Присутствие гранат-пироксеновых скарнов в святоноситах, а пироксеновых – в сиенитах, с секущими их прожилками магматитов и наличие порфиروبласт калиевого полевого шпата в скарнах, без следов изменений позволяет утверждать, что скарны образовались до кристаллизации магматических пород и поэтому относятся к редкому типу известковых скарнов магматической стадии. Выделяют: 1 – гранат-пироксеновые скарны; 2 – порфиroidные пироксеновые святоноситы с реликтами скарнов; 3 – порфиroidные пироксеновые святоноситы с гломеробластовой структурой; 4 – массивные пироксеновые святоноситы; 5 – аплитовидные пироксеновые или амфиболовые святоноситы [Левицкий, Петрова, 1982]. Порфиroidные святоноситы являются автохтонными фациями, а аплитовидные – аллохтонными.

В районе Мало-Быстринского массива святоноситы встречены: 1) непосредственно на контактах чарнокитоидов с кальцитовыми мраморами; 2) на некотором удалении от массива в изолированных телах среди мраморов вне видимых контактов с какими либо магматитами [Плюснин и др., 1991]. Среди святоноситов существуют различия: с порфиробластами калиевого полевого шпата и плагиоклаза, приуроченные к андрадит-пироксеновым породам; с гломеробластовыми обособлениями граната и пироксена среди лейкократовых минералов; массивные лейкократовые различия с порфиробластами граната и пироксена. Наиболее поздними являются секущие жилы крупнокристаллических пегматоидных святоноситов.

В Лево-Безымянском массиве доминируют габброиды, реже встречаются сиениты. Фиксируются переходы от пироксен-гранатовых различий с плагиоклазом к калишпат-плагиоклаз-пироксен-гранатовым породам и далее к различиям с преобладанием плагиоклаза и калишпата над гранатом и пироксеном, затем к аплитовидным святоноситам.

В долине р. Слюдянка (район карьера Перевал) в слюдянском комплексе святоноситы известны в виде изолированных тел. Доминируют меланократовые плагиоклаз-калишпат-гранат-пироксеновые различия, приуроченные к краевым частям тел с переходами от святоноситов к лейкократовым сиенитам, наблюдаемым в центральных частях тел.

В Тажеранском массиве святоноситы открыты недавно. Здесь они образуют тела субпластовой формы мощностью до 25 м и протяженностью до 250 метров на контакте мраморов с нефелиновыми сиенитами. Отмечаются включения святоноситов в сиенитах и нефелиновых сиенитах. Доминируют лейкократовые различия с нефелином. Контакты между нефелиновыми сиенитами и щелочными сиенитами главных фаций массива со святоноситами постепенные, представляя единую зону взаимодействия между карбонатно-силикатной рамой и сиенитами.

Бамбульская интрузия слагает два массива Западный и Восточный. Вмещающие породы – известняки и доломиты нижнего кембрия. Западный массив сложен щелочными и нефелиновыми сиенитами, между которыми присутствуют гранатсодержащие породы. В Восточном массиве святоноситы развиты между шонкинитами и известняками [Литвиновский, 1973; Конев, 1982].

Святоноситы Северо-Байкальского нагорья ассоциируют с гранитоидами конкудеро-мамаканского комплекса, образуя разные по размерам массивы. В Мамском поле мусковитовых пегматитов святоноситами сложены небольшие массивы, одним из них является Согдиондонский, известны и маломощные дайковые тела святоноситов.

В Кукуртском массиве Восточного Памира святоноситы развиты вблизи кальцитовых мраморов на их контактах с габброидами. Они встречаются вместе с нефелиновыми породами, апокарбонатными пироксеновыми и гранат-пироксеновыми скарнами. Наблюдаются переходы к безнефелиновым различиям святоноситов с гранатом и (или) пироксеном.

Святоноситы – щелочные породы, соответствующие всем типам сиенитов. По петрогеохимическим особенностям гранатсодержащие скарны по сравнению со святоноситами имеют повышенные содержания TiO_2 , железа, MgO , CaO , MnO , Ba , Zr , Sn , La , Ce , Nd , Zn , V , Co и пониженные – SiO_2 , Al_2O_3 , щелочей, особенно P_2O_5 . При этом наименьшие содержания TiO_2 , Al_2O_3 , железа, MnO , MgO , CaO , Li , Sr , Be , La , Ce , Nd , Yb , Y , Zr , Zn , Cu , Cr , V , Ni , Co , Sc и наибольшие SiO_2 , K , Na , Rb , Ba , B , Pb , характерны для дифференцированных различий

святоносителей и сиенитов. Святоносители автохтонных и аллохтонных фаций имеют наибольшую щелочнометалльность с преобладанием K_2O над Na_2O , повышенные количества CaO и железа. Специфической геохимической особенностью большинства святоносителей являются аномально высокие для магматических пород содержания CaO , TiO_2 , P_2O_5 , Ba , Sr , Zr , TR и низкие Rb , Pb по сравнению с кларками кислых пород. Редкоэлементная специфика святоносителей отражает в каждом конкретном случае механизм их формирования. С одной стороны, повышенные содержания Ca и пониженные - Cr , Ni , Co , Sc , свидетельствуют об участии в их формировании корового протолита, а с другой стороны (высокие концентрации Ti , Ba , K , La , Ce , Pb , Sr , Nd , Zr) отражают роль мантийных источников.

Круг минералов слагающих святоносители ограничен гранатом гроссуляр-андрадитового и пироксеном диопсид-геденбергитового рядов, высокожелезистым амфиболом, мезопертитовым калиевым полевым шпатом, плагиоклазом, иногда нефелином. В святоносителях с нефелином гранат обогащен гроссуляровым минералом, пироксен – эгириновым. В святоносителях, залегающих в мраморах, в гранате доминирует андрадитовый, в основных сланцах – гроссуляр-альмандинный, а в пироксене – геденбергитовый минералы. Минералы святоносителей, как и минералы карбонатитов, обогащены Ti , что в гранатах проявляется в высокой доле шорломитового минерала (1-10%). Для темноцветных минералов святоносителей характерны высокие (до 1%) содержания Zr и РЗЭ. Полевые шпаты обогащены Ba и Sr . В калиевом полевым шпате: 0.7-4.53% BaO и 0.15-1.71% SrO и плагиоклазе: 0.22-0.33% BaO и 0.10-0.61% SrO .

Возраст святоносителей ЦАСП варьирует. В Южном Прибайкалье (Мало-Быстринский, Буртуйский и Лево-Безымянский массивы) в Западном Прибайкалье (Тажеранский массив) он составляет 471 млн лет; в Восточном Прибайкалье (Эскольский и Марковский массивы) – 261 ± 21 и 273 ± 24 млн лет (Sm-Nd метод по минералам, В.П. Ковач) и 286 млн лет (U-Pb метод по сфену, Е.Б. Сальникова); в Северном Прибайкалье (конкудеро-мамаканский комплекс) – 294-296 млн лет (U-Pb метод по сфену, Е.Б. Сальникова). Наиболее древние возраста отмечаются вблизи фундамента Сибирской платформы, соответственно в ордовике вблизи Присяянского выступа и в карбоне – Алданского щита, а пермские датировки характерны для святоносителей внутренних частей ЦАСП. Формирование святоносителей Южного Прибайкалья близко к возрастам становления хамардабанского комплекса гранитоидов, Восточного Прибайкалья – баргузинского, Северного Прибайкалья – сыннырского.

Модельный возраст $T_{Nd}(DM)$ в массивах различается. Наиболее низкие значения величин $[T_{Nd}(DM)]$ (млрд лет) присущи святоносителям Восточного и Юго-Западного Прибайкалья – п-ва Святой Нос (1.2-1.44), Малобыстринского (1.49-1.51), Буртуйского (1.41), Лево-Безымянского (1.45) массивов, а более высокие – святоносителям Северного Прибайкалья – Бамбуйского массива (1.74) и мамско-оронского комплекса (1.88-1.97 млрд лет). В целом, при приближении к Присяянскому выступу фундамента Сибирской платформы и Алданскому щиту, фиксируется отчетливое увеличение модельных возрастов $[T_{Nd}(DM)]$ святоносителей.

Изотопная Sm-Nd систематика святоносителей также свидетельствует об их формировании при корово-мантийном взаимодействии. Вариации отрицательных величин $\epsilon_{Nd}(T)$ (-1.57÷-10.89) указывают на существенную, но разную роль корового компонента при становлении святоносителей в массивах. При этом наименьшие отрицательные значения и большее влияние мантийных источников характерны для святоносителей Восточного и Юго-Западного Прибайкалья (от -4.97÷-1.57) по сравнению с Северным Прибайкальем (-10.89÷-7.99). Всегда породы главных фаций магматитов – граниты баргузинского комплекса, по сравнению со святоносителями, имеют более высокие отрицательные величины $\epsilon_{Nd}(T)$ – соответственно -6.76 и -4.42÷-4.28; в чарнокитоидах Мало-Быстринского массива – -3.86 и -2.22÷-3.53. Это свидетельствует о большей доле мантийного материала в святоносителях по сравнению с гранитоидами главных фаций, где существенна роль коровых источников.

Отношения $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ в святоносителях ЦАСП при значительных различиях в геологическом положении и составе контактирующих сред варьируют незначительно (0.7051-0.7084). В целом, эти отношения наиболее близки к значениям, присущих образованиям,

связанным с мантийными источниками. От ранних пород к поздним автохтонным и аллохтонным святоносителям в Буртуйском массиве отмечается возрастание отношений ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ от 0.7067 до 0.7080, а в массивах п-ова Святой Нос уменьшение от 0.7062 до 0.7051, в Малобыстринском от 0.7074 до 0.7053, в Лево-Безымянском массиве от 0.7073 до 0.7054. Понижение этого отношения указывает на возрастание доли радиогенного стронция и соответственно доли мантийного компонента в наиболее поздних аплитовидных или пегматоидных разновидностях святоносителей.

Формирование святоносителей в Байкальской провинции ЦАСП на ранних этапах (460-475 млн лет) происходило в постколлизивной, а на поздних (260-300 млн лет) во внутриплитной обстановках дискретно на протяжении 170 млн. лет под воздействием глубинного мантийного диапира при взаимодействии с коровыми источниками различного возраста. В целом, для святоносителей характерна: 1) приуроченность к внутриконтинентальным областям; 2) отсутствие связи с определенным типом магматитов; 3) формирование в высококальциевых средах – мраморах, габброидах; 4) залегание в телах любой формы – контактовых и жильных; 5) смена ранних меланократовых гранатсодержащих ассоциаций более поздними мезолитовыми с гранатом, пироксеном, плагиоклазом, калишпатом и далее лейкократовыми магматическими породами с этими же минералами; 6) влияние субстрата ранних пород на поздние магматические ассоциации; 7) сочетание со святоносителями безгранатовых пироксеновых сиенитов

Результаты изучения святоносителей Восточной Сибири свидетельствуют и том, что их формирование происходило при взаимодействии инфильтрационных потоков флюидов или магм мантийной природы с кальциевым протолитом, проявившихся в образовании метасоматически-магматогенных серий от меланократовых метасоматитов (*in situ*) до лейкократовых автохтонных и аллохтонных магматических разновидностей. Причинами широкого распространения святоносителей в Байкальской провинции ЦАСП являются: преобладание в составе протолита региона кальциевых сред; проникновение по зонам разломов мантийного вещества в виде флюидов; сочетание механизмов диффузионного замещения с доминирующим инфильтрационным подтоком. Все это, в конечном счете, ведет к формированию и кристаллизации святоносительных магм в контактах как с разными магматическими породами, так и в виде самостоятельных секущих тел.

Святоносители являются индикаторным и пока единственным типом пород, который позволяет наглядно и достоверно обосновать существование в природе механизма взаимодействия корового материала, представленного кальцитовыми и доломит-кальцитовыми мраморами, габброидами, с глубинными мантийными потоками.

Литература

Конев А.А. Нефелиновые породы Саяно-Байкальской горной области. – Новосибирск: Наука, 1982. – 201 с.

Левицкий В.И., Петрова З.И. Эволюция вещества при формировании святоносителей // Геохимия. 1982. № 10. С. 1525-1530

Литвиновский Б. А. Новые данные об условиях формирования святоносителей (на примере гранатовых сиенитов Бамбуйской интрузии. Витимское плоскогорье) // Геология и геофизика. 1973. № 1. С. 42-47.

Плюснин Г.С., Левицкий В.И., Пахольченко Ю.А., Кузнецова С.В. Rb-Sr - возраст и генезис сиенитов Быстринского массива в Юго-Западном Прибайкалье // ДАН СССР. 1991. Т. 316, №2. С. 440-443

Eskola P. On the igneous Rocks of Sviatoy Noss in Transbaikalia// Overs. Finska Vetensk. Soc. Forhandl. 1921. Bd. LXIII, avd A, № 1. 100 P.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ ПОСТРУДНОГО МАГМАТИЗМА НА ЕРМАКОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Лыхин¹ Д.А., Воронцов² А.А., Никифоров¹ А.В.

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, e-mail: liha@igem.ru.

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: voron@igc.irk.ru.

Большая часть площади Ермаковского берtrandит-фенакит-флюоритового месторождения (Западное Забайкалье) занята интрузивными породами. Нами на основании детальных геологических наблюдений на месторождении выделены три магматических этапа: дорудный, синрудный и пострудный [Лыхин и др., 2010]. Дорудный и синрудный магматические этапы были продатированы U-Pb методом и составляют соответственно: 330-290 и 224±5 млн лет. Магматическая деятельность на месторождении заканчивается пострудным магматическим этапом, внедрением дайки трахириолитов. Трахириолиты прорывают все известные магматические породы на месторождении. На карте масштаба 1:200 000 [Ермаков, 1975] дайка трахириолитов отнесена к удинской свите (J₂ud), которая так же в своём составе имеет кварцевые порфириты, вулканические стёкла, базальты, туфы, туфолавы, конгломераты и песчаники, но на Ермаковском месторождении вышеперечисленные породы не встречаются. На более детальных картах Ермаковского месторождения масштаба 1:50 000 и 1:10 000 [Ермаков и др., 1968] дайка трахириолитов отнесена к кижингинскому комплексу (J₂γ).

Дайка трахириолитов имеет юго-восточно–северо-западное простирание и контролируется одной из систем разрывных нарушений, мощность её до 10 метров, прослеживается она на протяжении первых километров. По своему строению дайка представлена массивной породой, меняющей окраску от лилового, сиреневато-серого до розового цвета, с микроаплитовой, микросферолитовой и фельзитовой структурой основной массы. Вкрапленники представлены таблитчатым калинатовым полевым шпатом и реже кварцем. Основная масса состоит из призматических микролитов калиевого полевого шпата и плагиоклаза, а также биотита (до 1%). Акцессорные минералы: сфен, апатит, циркон, рутил, флюорит. Вторичные минералы представлены альбитом, серицитом, эпидотом, хлоритом, карбонатом и встречаются в небольших количествах. Порода характеризуется высокими содержаниями SiO₂ – от 75.27 до 78.03 мас. %, Na₂O+K₂O – от 8 до 8.86 мас. %. K_a – 0.79-0.86.

В исследованном трахириолите LREE преобладают над HREE, (La/Yb)_N=17.33. В общем спектре редкоземельных элементов наблюдается чёткий европиевый минимум Eu/Eu*=0.23. Также для породы характерны отрицательные аномалии цезия, бария, стронция, титана, лития и максимумы калия, рубидия, тория, урана, свинца, циркония, гафния. На дискриминационных геохимических диаграммах Zr+Nb+Ce+Y-(Na₂O+K₂O)/CaO и Zr+Nb+Ce+Y-(FeO/MgO) [Whalen et al., 1987] составы дайки находятся либо в области фракционированных гранитов (FG), или в поле составов гранитов А-типа.

Определение изотопного состава Rb и Sr проводилось в изотопной лаборатории ИГГД РАН. Измерения выполнялись на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре Finnigan MAT-261 и TRITON. Воспроизводимость определения концентраций Rb, Sr вычисленная на основании многократных анализов стандарта BCR-1, соответствует ±0.5%. Величина холостого опыта составляла: 0.05 нг для Rb, 0.2 нг для Sr. Значение изотопного состава Sr в стандарте SRM-987 во время проведения данной работы составляло: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.710243±16. Изотопный состав Sr нормализован по величине ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr=8.37521. Расчёт изохроны производился методом [York, 1966].

Rb-Sr изотопно-геохронологические исследования дайки трахириолитов были проведены по шести образцам. Полученная по ним изохрона, имеет возраст 161±5 млн лет

(граница средней и верхней юры), $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0.70929 \pm 35$, СКВО 2.8 (рис.). Достаточно высокое начальное изотопное отношение стронция в дайке – 0.7093 свидетельствует о существенной роли коровых источников в формировании магматических расплавов.

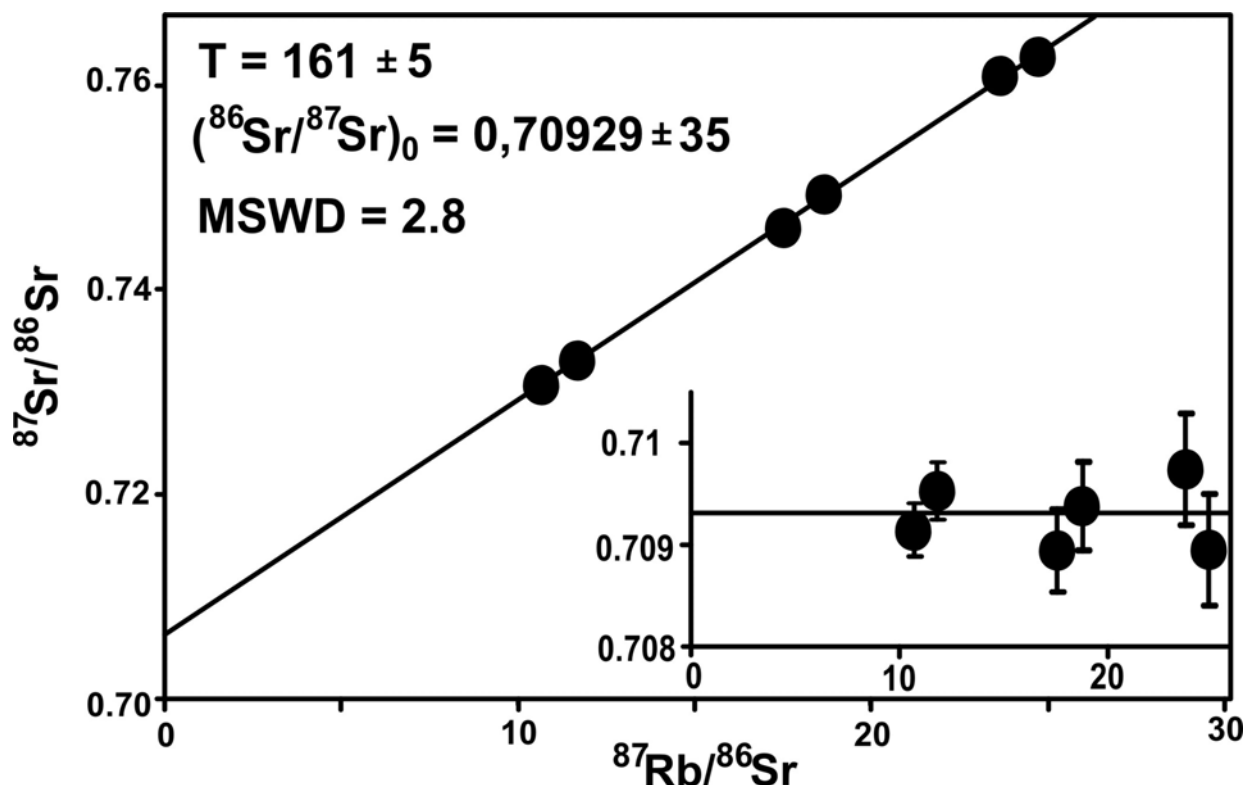


Рис. Изохрона для дайки трахириолитов.

Как было показано ранее [Иванов и др., 1995; Ярмолук, Иванов, 2000; Воронцов и др., 2002; 2006] в позднем мезозое-кайнозое (от 165 до 25 млн лет) на территории Забайкалья отмечается повышенная вулканическая активность, которая связана с процессами внутриплитового магматизма и формирования крупной рифтовой области. В поздней юре-раннем мелу развитие этой области связано с образованием крупных грабенов с преобладающим базитовым вулканизмом повышенной щёлочности. В юре формировались в основном бимодальные ассоциации – трахибазальты и трахиты-трахиандезиты ичетуйской свиты. Ярким примером их проявления является Хамбинское вулканическое поле, одно из крупнейших в регионе [Воронцов и др., 2007; Андриященко и др., 2010; Цыганков и др., 2010]. Для магматических пород ичетуйской свиты типичны повышенная общая щёлочность и повышенное содержание редких литофильных элементов, также для неё характерно уменьшение доли сиалических пород в более поздних ассоциациях.

Возраст ичетуйской свиты был определён по остаткам растений и насекомых, собранных из её осадочных горизонтов, и соответствует поздней юре [Сребродольская, Козубова, 1976]. Уточненный возраст Хамбинского вулканического поля, полученный на основе Rb-Sr геохронологических данных – 159-155 млн лет [Шадаев, 1992; Андриященко и др., 2010] соответствует поздней юре. Таким образом, полученный нами возраст для дайки трахириолитов на Ермаковском месторождении 161 ± 5 млн лет в пределах ошибки совпадает с возрастом вулканитов ичетуйской свиты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-05-00533).

Литература

- Андрющенко С.В., Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Сандимиров И.В. Эволюция юрско-мелового магматизма Хамбинской вулкано-тектонической структуры (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 7. С. 734-749.
- Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Андрющенко С.В., Дриль С.И., Кузьмин М.И. Магматизм Хамбинского грабена и ранняя история формирования позднемезозойской рифтовой системы Западного Забайкалья // Доклады Академии наук. 2006. Т. 411. №3. С. 17-32.
- Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Иванов В.Г. и др., Позднемезозойский магматизм Джидинского сектора Западно-Забайкальской рифтовой области: этапы формирования, ассоциации, источники // Петрология. 2002. Т.10. № 5. С.510-531.
- Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Лыхин Д.А. Источники магматизма и геодинамика формирования раннемезозойской Северно-Монгольской – Западно-Забайкальской рифтовой зоны // Петрология. 2007. № 1. С. 37-60.
- Ермаков Г.А. Карта Масштаба 1:200 000. Лист М-49-П. – Л.: ВСЕГЕИ. – 1975.
- Ермаков Г.А., Извекова А.К., Данчинова К.Г., Баранова Ф.А. Карта масштаба 1:50 000. Листы М-49-3-Г (б, г), 4-В, 15-Б (б) и 16-А (а, б). – Л.: ВСЕГЕИ. – 1968.
- Иванов В.Г., Ярмолюк В.В., Смирнов В.Н. Новые данные о возрастах проявления вулканизма в Западно-Забайкальской позднемезозойско-кайнозойской вулканической области // Доклады РАН. 1995. Т. 345. №5. С. 364-367.
- Лыхин Д.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Анисимова И.В., Плоткина Ю.В. Геохронология магматизма Ермаковского бериллиевого месторождения (Западное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 2010. Т. 52. № 2. С. 126-152.
- Сребродольская И.Н., Козубова Л.А. О возрасте ичетуйской свиты в Западном Забайкалье // Геология и геофизика. 1976. № 7. С. 90-93.
- Цыганков А. А., Хубанов В. Б., Филимонов А. В. Бимодальные вулканогенные и субвулканические ассоциации Западного Забайкалья (PZ₃-MZ): источники магм, эволюция, геодинамика // Литосфера. 2010. №3. С. 78-86.
- Шадаев М.Г., Посохов В.Ф., Друбечкой Е.Р. Новые данные о возрасте ичетуйской свиты в Западном Забайкалье (Rb-Sr и K-Ar данные) // Геология и геофизика. 1992. №5. С. 41-44.
- Ярмолюк В.В., Иванов В.Г. Магматизм и геодинамика Западного Забайкалья в позднем мезозое и кайнозое // Геотектоника. 2000. №2. С. 43-64.
- Whalen, J.B., Currie, K.L., Chappell, B.W. A-type granites, chemical characteristics, discrimination and petrogenesis // Contrib. Mineral. Petrol. 1987. P. 407-419.
- York D. Least-squares fitting of a straight line. Can // J. Physics. 1966. V. 44. P. 1079-1086.

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ СПОДУМЕНОВЫХ ПЕГМАТИТОВ ВОСТОЧНО-САЯНСКОГО ПОЯСА

Макагон В.М., Загорский В.Е.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vmak@igc.irk.ru

Вопросы геохимической специализации и потенциальной рудоносности гранитоидов всегда были в центре внимания Л.В.Таусона [Таусон, 1977, 1982]. В настоящей работе авторы ставят целью показать особенности геохимической и рудной специализации редкометалльных пегматитов Восточно-Саянского пояса и их возможные причины на примере сподуменовых пегматитов Урикско-Ийского грабена Восточного Саяна. Здесь находятся поля редкометалльных пегматитов литиевого (Гольцовое, Урикское и Белореченское поля), тантал-олово-литиевого (Бельское поле) и комплексного цезий-тантал-литиевого (Гольцовое и Белотагнинское поля) геохимических эволюционных рядов сподуменовой подформации.

В Урикско-Ийском грабене широко распространены массивы гранитоидов, объединяемых в саянский комплекс. К массивам этих гранитоидов пространственно тяготеют поля редкометалльных пегматитов. При этом некоторые массивы (Зимовнинский) сложены гранодиоритами, тогда, как в других (Урикский, Далдарминский массивы) доминируют биотитовые и двуслюдяные граниты. Возраст гранитоидов саянского комплекса, определенный U-Pb методом по цирконам Барбитайского массива [Левицкий и др., 2002], составляет 1.86 млрд лет. Эти исследователи относят гранитоиды саянского комплекса к постколлизийным, считая, что их внедрение происходило вслед за коллизийными процессами, обусловившими становление раннепротерозойского суперконтинента в период 1.9-2.0 млрд лет. Rb-Sr возраст гранитоидов саянского комплекса (Далдарминский массив) составляет 1.82 млрд лет. Сподуменовые пегматиты в Урикско-Ийской структуре формировались при повышенных давлениях (5-3 кбар). Они отличаются приуроченностью к зонам глубинных разломов, отсутствием или слабым проявлением зональности при наличии в их составе нескольких структурно-минеральных парагенетических комплексов. Их Rb-Sr возраст составляет 1.69 млрд лет [Макагон, 2007].

Гольцовое поле редкометалльных сподуменовых пегматитов расположено в восточной части Урикско-Ийского грабена в непосредственной близости от регионального глубинного разлома. Субмеридиональное положение разрывных нарушений определило соответственно и общую субмеридиональную ориентировку Гольцового поля [Теремецкая и др., 1973]. Протяженность поля около 20 км, площадь – 30 кв. км. Пегматитовые жилы и серии жил залегают в биотитовых, андалузит-биотитовых, двуслюдяных, биотит-амфиболовых, биотит-хлоритовых и хлоритовых сланцах, а также в амфиболитах. Пегматитовое поле примыкает в южной части к Зимовнинскому массиву гранитоидов, с которыми обычно генетически связывают пегматиты этого поля. Один из самых крупных разломов, вдоль которого узкой полосой вытянуты жильные тела и серии жил, разделяет пегматитовое поле на два структурно-тектонических блока: западный и восточный. В первом наблюдаются одиночные жилы плитообразной, линзо- и четкообразной формы, протяженность которых достигает 1.5 км с мощностью в раздувах до 30 м. Для восточного блока характерны сложные серии многочисленных сближенных жильных тел сложной формы, многократно соединяющихся и ветвящихся, имеющих раздувы неправильной формы и многочисленные апофизы. Жильные серии в пределах поля расположены кулисообразно относительно друг друга, суммарная мощность жильных серий достигает 100-140 м, протяженность – 2.0-2.5 км. В пегматитах обоих блоков распространены одинаковые по качественному составу полиминеральные ассоциации – структурно-минеральные комплексы, но в западном блоке пегматиты имеют литиевую, а в восточном – комплексную (Cs-Ta-Li) геохимическую специализацию. В таблице 1 приведены структурно-минеральные комплексы в пегматитовых телах Гольцового и других полей изученного района.

Структурно-минеральные комплексы сподуменовых пегматитов полей
Восточно- Саянского пояса

Пегматитовое поле	Геохимическая специализация	Структурно-минеральные комплексы
Гольцовое	1) Li 2) Ta-Cs-Li (комплексный тип)	1. Крупнокристаллический альбит-кварц-сподумен-микроклиновый. 2. Мелкозернистый микроклин-сподумен-кварц-альбитовый. 3. Разнозернистый мусковит-кварц-альбитовый.
Урикское	Li	1. Крупнокристаллический альбит-кварц-сподумен-микроклиновый. 2. Крупнозернистый альбит-кварц-сподуменовый с турмалином. 3. Кварц-альбитовый.
Белореченское	Li	1. Мелкоблоковый микроклин-кварц-сподумен-альбитовый с мусковитом.
Бельское	Ta-Sn-Li	1. Блоковый сподумен-микроклин-кварц-альбитовый 2. Крупноблоковый альбит-кварц-сподумен-микроклиновый. 3. Мусковит-кварцевый.

Урикское поле находится на крайнем юго-восточном крае грабена, примыкая к краевому шву Сибирской платформы. Пегматиты приурочены к узкой зоне смятия, вытянутой вдоль Главного Саянского разлома на 4-5 км при ширине, не превышающей нескольких сотен метров. К северо-западу от него находится Урицкий массив гранитоидов. Протяженность пегматитовых жил с редкометалльной минерализацией изменяется от 3-5 м до 250 м, мощность достигает 25-30 м и более. Морфология жил очень сложная – форма жил неправильная с разветвлениями, раздувами и пережимами, наблюдается тесное сочетание мелких и крупных жил.

Белореченское поле литиевых пегматитов находится в западной части Урико-Ийского грабена. Это поле приурочено к субмеридиональной зоне трещиноватости и смятия метаморфических пород. Оно пространственно тяготеет к юго-западному боку Зимовнинского массива гранитоидов. Пегматитовые жилы залегают в амфиболовых и слюдистых сланцах и амфиболитах, их протяженность составляет десятки и сотни метров, при этом крупные жилы обособлены, а мелкие – образуют жильные серии. Наиболее крупная жила литиевых пегматитов имеет северо-восточное простирание и крутые углы падения, форма ее неправильная, плитообразная с резкими коленообразными изгибами. Строение ее зональное, причем наиболее мощная зона – мелкоблоковая микроклин-кварц-сподумен-альбитовая – составляет около 75 % объема жилы, достигая мощности 40-50 м.

Пегматиты **Бельского** поля, расположенного по соседству с Белореченским полем, являются представителем тантал-олово-литиевого геохимического эволюционного ряда сподуменовой подформации редкометалльных пегматитов. Крупная жила тантал-олово-литиевых пегматитов имеет слабо зональное строение. Кроме того, выделяются участки поздних комплексов: мусковит-кварцевый с касситеритом, бериллом, мелкокристаллического кварц-альбитового с бериллом, касситеритом и колумбитом-танталитом и мусковит-кварц-клевеландитового с теми же минералами, а также наиболее позднего флюорит-кальцит-альбит-микроклинового с касситеритом и пиритом.

Геохимические особенности сподуменовых пегматитов разных полей показаны в таблице 2. Как видно из нее, для литиевых пегматитов характерны наиболее высокие

содержания Li, а для комплексных – Rb, Cs и Ta уже в ранних комплексах, в Ta-Sn-Li пегматитах в ранних комплексах высоко содержание Li, а в позднем – Sn и Ta, а также Nb.

Таблица 2.

Химический состав редкометалльных сподуменовых пегматитов в Урикско-Ийском грабене
(оксиды - вес. %, элементы - г/т)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	74.31	74.50	70.93	73.91	75.51	73.42	74.86	73.08	71.82	61.72
TiO ₂	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02	0.06	0.11	0.13	0.05
Al ₂ O ₃	16.40	16.60	17.20	16.40	17.10	16.50	16.95	17.05	16.02	13.45
Fe ₂ O ₃	0.70	0.60	0.50	0.57	0.57	0.40	0.51	0.43	0.10	0.60
FeO	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.39	0.57	Н. о.	0.18	0.43	0.63	0.54
MnO	0.09	0.05	0.05	0.07	0.12	0.05	0.07	0.06	0.03	0.01
MgO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.10	0.10	0.10	0.12
CaO	0.24	0.28	1.08	0.15	0.27	0.65	0.10	0.05	0.32	0.10
Na ₂ O	4.38	3.98	6.60	1.68	2.09	8.42	2.55	1.57	3.56	0.27
K ₂ O	1.93	2.23	1.74	3.13	0.23	1.02	2.00	4.00	6.34	3.41
P ₂ O ₅	0.29	0.24	1.52	0.20	0.17	0.59	0.20	0.18	0.32	0.06
H ₂ O	0.47	0.52	0.03	0.04	0.17	0.11	0.32	0.23	0.58	2.00
F	400	300	900	200	200	400	200	300	500	Н.о.
Li	7300	6100	810	12500	16800	455	19400	11980	740	130
Rb	2160	2130	1590	2880	163	730	510	1090	2190	1280
Cs	540	6600	290	256	36	36	30	50	160	75
Be	180	70	150	120	83	160	38	Н.о.	20	Н. о.
Sn	1400	790	1600	890	360	77	71	40	160	78910
Ta	300	225	587	54	47	180	32	40	30	3000
Nb	80	95	153	36	33	76	36	30	30	2600
Zr	20	20	35	55	45	20	12	40	50	300
Hf	0.8	0.2	1.0	2.2	1.0	2.3	1.7	Н. о	Н. о.	Н. о.
Tl	21	17	2	26	0.4	1.8	Н.о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Ba	25	26	85	25	26	28	14	Н. о.	55	82
Sr	22	22	30	33	23	110	11.8	Н. о.	35	25
Pb	12	14	8.6	6.3	0.8	8.2	9.8	Н. о.	40	10
Zn	54	79	21	23	28	80	24	Н. о.	Н. о.	Н. о.
B	26	25	10	580	370	580	Н.о	Н. о.	10	100
K/Cs	29.7	2.8	49.8	101.5	53.0	235.1	553.3	663.9	328.8	377.3
Ta/Nb	3.75	2.37	3.84	1.5	1.42	2.37	0.88	1.33	1.0	1.15

Примечания. 1-3 – комплексные Cs-Ta-Li пегматиты Гольцового поля: 1 – микроклин-сподумен-кварц-альбитовый комплекс, 2 – альбит-кварц-сподумен-микроклиновый комплекс, 3 – мусковит-кварц-альбитовый комплекс; 4-6 – литиевые пегматиты Урикского поля: 4 – кварц-сподумен-микроклиновые участки, 5 – кварц-сподуменовые участки, 6 – альбитовые участки; 7 – литиевые пегматиты Белореченского поля, микроклин-кварц-сподумен-альбитовый комплекс; 8-10 – Ta-Sn-Li пегматиты Бельского поля: 8 – кварц-микроклин-сподуменовый комплекс, 9 – сподумен-альбит-кварц-микроклиновый комплекс, 10 – касситерит-мусковит-кварцевый комплекс. Силикатный анализ (оксиды) выполнен химическим методом (аналитики В.А.Григорьева, Л.Н.Матвеева); содержания Li, Rb и Cs определены методом фотометрии пламени (аналитик Л.С.Таусон); содержания остальных элементов определены количественным спектральным эмиссионным методом (аналитики С.Н.Арбатская, О.А.Чернышева, С.К.Ярошенко и Н.Л.Чумакова). Институт геохимии СО РАН (1992–2011). Н.о. – не определялось.

М.В.Кузьменко [1976], наиболее детально изучавшая влияние состава гранитоидов на геохимическую специализацию пегматитов, указывала, что пегматиты с различной

геохимической специализацией связаны генетически с разными по составу гранитами: литиевые и тантал-олово-литиевые – с плагиоклаз-микроклиновыми гранитами главных интрузивных фаз, а комплексные – с бедными кальцием биотитовыми или двуслюдяными гранитами главной или дополнительных интрузивных фаз. Однако наши данные по геохимии гранитоидов массивов и пегматитов в Урикско-Ийском грабене показывают отсутствие зависимости между составом гранитоидов и геохимической специализацией пегматитов. С одной стороны, около массивов гранитоидов разного состава (Урикский и Зимовнинский массивы) расположены однотипные поля пегматитов (Урикское и Белореченское поля литиевых пегматитов), с другой – около Зимовнинского однородного гранодиоритового массива наблюдаются поля и литиевых (Белореченское), и тантал-олово-литиевых (Бельское), и комплексных (Гольцовое) пегматитов. Последнее из полей к тому же в разных блоках имеет различную геохимическую специализацию. Более того, наблюдается значительный разрыв между временем становления массивов гранитоидов и формирования пегматитовых тел, составляющий 130-170 млн лет, так что пространственная связь пегматитов с гранитоидами может быть обусловлена тем, что массивы последних, являющиеся разуплотненными зонами, могли служить согласно представлениям В.М.Москалевой [1999] волноводами – проводниками пегматитового материала. Эта связь также обусловлена тем, что очаги пегматитовых расплавов образовывались при переработке гранитной магмы глубинными (мантийными) флюидами.

Обогащенность Li, Cs и Ta уже раннемагматических комплексов в пегматитовых телах указывает на первичное обогащение расплавов, из которых формировались редкометалльные пегматиты, этими металлами или в очагах образования, или на путях внедрения по зонам глубинных разломов. Общая редкометалльная специализация пегматитов в Урикско-Ийском грабене связана с единым источником и способом образования пегматитовых расплавов в глубинных горизонтах земной коры из гранитной магмы под воздействием потоков мантийных флюидов в нижнем протерозое. Локальные факторы (различная глубина и продолжительность «вызревания» пегматитовых расплавов, их гетерогенизация при подъеме по зонам глубинных разломов и др.) определили геохимическую специализацию пегматитов в различных пегматитовых полях.

Работа поддержана РФФИ (грант № 10-05-00964).

Литература

Кузьменко М.В. Геохимическая классификация пегматитовых полей и месторождений // Поля редкометалльных гранитных пегматитов. – М. Наука. 1976. – 332 с.

Левицкий В.И., Мельников А.И., Резницкий Л.З. и др. Посткинematические раннепротерозойские гранитоиды юго-западной части Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2002. Т. 43. № 8. С. 717-731.

Макагон В.М. Геохимия и условия образования гранитоидов и редкометалльных пегматитов Восточно-Саянского пояса // Мат. Всероссийской научной конференции «Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды». Т. 2. Геохимия магматических, метаморфических и метасоматических процессов. Иркутск. Изд. ИГ СО РАН. 2007. С. 151-155.

Москалева В.М. Мантийно-коровый магматизм и особенности глубинного строения областей континентального рифтогенеза // Региональная геология и металлогения. 1999. № 9. С. 20-26.

Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М. Наука. 1977. – 280 с.

Таусон Л.В. Геохимия и металлогения латитовых серий // Геология рудных месторождений. 1982. № 3. С. 3-14.

Теремецкая А.Г., Рябенко В.Е., Чернуха Ф.П. и др. Некоторые закономерности пространственного распределения редкометалльных пегматитов на примере одного района // Вестник Московского университета. 1973. № 3. С. 76-84.

МЕТАМОРФИЧЕСКАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ, МЕТАСОМАТОЗ, ЧАСТИЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ – НАЧАЛЬНЫЕ ЭТАПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИТОИДОВ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОЯСАХ (ПРИБАЙКАЛЬСКИЙ МЕТАМОРФИЧЕСКИЙ ПОЯС)

Макрыгина¹ В.А., Суворова¹ Л.Ф., Толмачева² Л.В.

¹*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: vmakr@igc.irk.ru;*

²*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург*

Проблема происхождения гранитоидов в метаморфических поясах, называемых теперь синколлизийными или S-гранитами, имеет долгую, почти вековую историю. В середине прошлого века практически одновременно вышли работы Н.Боуэна и Г.Рида по проблеме анатектических гранитов, Н.Г.Судовикова и Д.С.Коржинского по метасоматической гранитизации, но до сих пор главенствуют две ортодоксальных гипотезы образования этих гранитов – анатектическая [Chappell, 1999; Barbarin, 1999; Добрецов, 1980 и др.] и метасоматическая [Летников и др., 2000, Жариков, 1987, Петрова, 1990]. Причем приверженцы метасоматического начала гранитизации не отвергают перехода к частичному плавлению и магматическому завершению процесса. В поддержку той и другой концепции неоднократно проводились эксперименты по частичному плавлению метаморфических пород [Иванов, 1972 и др.], которые показали, что из породы основного состава нельзя выплавить более 5-6% плагиогранита. Эксперименты по воспроизведению метасоматической гранитизации амфиболитов [Ходоревская, 2004] подтвердили возможность этого процесса под воздействием кремне-щелочных флюидов, о существовании которых писал еще Д.С.Коржинский, позже проблему рассматривали Ф.А.Летников и др. [2000] и другие.

После достижения пика метаморфизма – наиболее высоких температур и давлений – начинается снижение параметров. Происходит это по причине снижения теплового потока, завершения коллизии и связанного с ней горообразования и начала декомпрессии в результате эрозии (коллапса орогена). Как правило, характерный для обстановки коллизии покровно-надвиговый тектогенез во времени сменяется сдвиговыми движениями. Они порождают неравномерное распределение напряжений в метаморфической толще, что вызывает отделение метаморфогенной флюидной фазы на месте и проникновение ее с больших глубин. Это провоцирует метасоматические изменения пород. Происходит инверсия режима метаморфизма, переход от его изохимической стадии к аллохимической (метасоматической) с постепенным снижением параметров. Главным фактором на этом этапе является снижение давления и увеличение проницаемости пород.

Детальное изучение геохимии метаморфизма показало, что процесс гранитообразования на уровне метаморфических поясов происходит с участием трех процессов: метаморфической дифференциации, метасоматической мигматизации и последующего анатексиса. Наиболее масштабные процессы регионального метаморфизма происходят в зонах коллизии, где реализуются самые высокие градиенты роста температур и давлений. Выше 650°C породы становятся пластичными. В условиях неравномерного распределения давления внутри породы при интенсивной деформации происходит растворение кварца и плагиоклаза с переотложением в участках пониженного давления (рис. 1а) [Тен, 1993]. В этом состоит сущность процесса метаморфической дифференциации. Образуются полосчатые породы типа плагиомигматитов. Автором показано, что для породы в целом этот процесс является изохимическим [Макрыгина, 1981]. Самый наглядный пример, демонстрирующий этот механизм, – выполнение кварцем теней давления у растущего порфиробласта граната. Подтверждением тому, что метаморфическая дифференциация происходит в твердом состоянии, является появление полосчатых плагиомигматитов при более низких температурах, чем калишпатовых мигматитов, хотя при плавлении плагиоклазовая эвтектика должна быть более высокотемпературной, чем калишпатовая и тем более тройная. А также отсутствие расплавных включений. При

повышении температуры до 700°C и выше в таких породах происходит частичное плавление: в светлых прослоях образуются выплавки гранитного состава (рис. 1б), а при разложении мусковита образуется ортоклаз. Большие объемы калишпатовых гранитов таким путем возникнуть не могут.

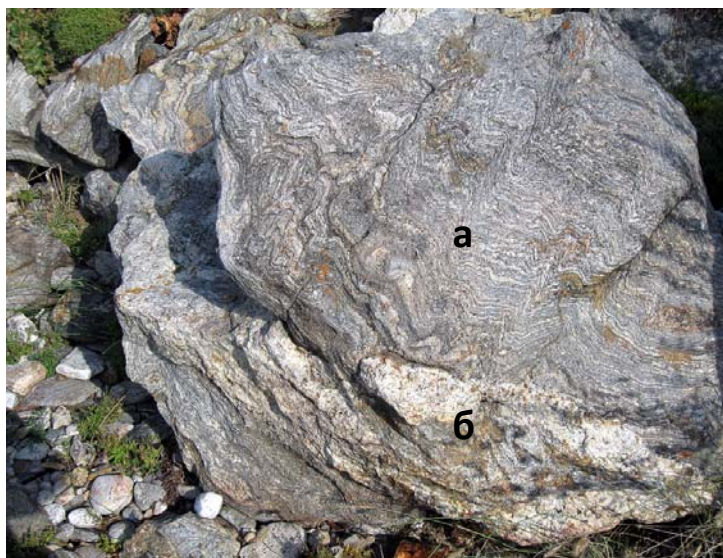


Рис. 1. Биотитовый полосчатый плагиомигматит (а), б – плагиогранитные выплавки, Тутайская бухта, Приольхонье.

При инверсии режима, переходе к регрессивной стадии метаморфизма, снижению давления и увеличении проницаемости пород в толщу поступают глубинные растворы, богатые щелочами. Развиваются метасоматические калишпатовые мигматиты, породы в целом обогащаются щелочами, процесс становится аллохимическим (рис. 2). В зоне гранулитовой фации метасоматоз, сопряженный с образованием мигматитов в гнейсах, захватывает и основные породы. На мысе Святой Нос в массивных меланократовых

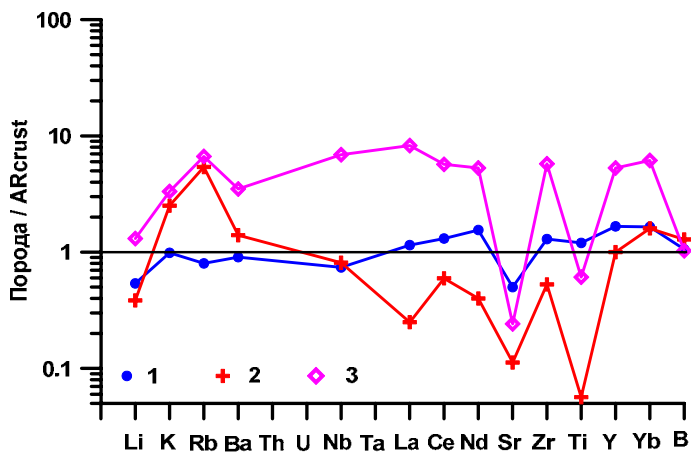


Рис. 2. Региональная (2) и приразломная (3) субщелочная метасоматическая гранитизация по амфибол-биотитовым гнейсам (1) чуйской серии, Северное Прибайкалье. Отчетливо виден привнос щелочей и вынос ряда компонентов при ранней гранитизации.

амфиболитах развиваются неправильные гранат-кварц-биотитовые прожилки (рис. 3) [Макрыгина и др., 2008]. В метагаббро на мысах Лударь и Безымянном по сложной петельчатой системе трещин образуются калишпат-гиперстеновые прожилки (чарнокитизация).

В процессе каледонской коллизии Сибирского кратона с террейнами складчатого обрамления вдоль его южного края образовался зональный метаморфический пояс, где у коллизионного шва условия метаморфизма достигали гранулитовой фации. В нем выявлены участки метаморфизма повышенных и низких давлений, а также с секущими простирания пород изоградами. Это позволило изучить геохимию метаморфизма, показать изохимический характер этого процесса на прогрессивном и аллохимический – на

регрессивном этапах. Попутно изучалось синколлизионное гранитообразование, которое

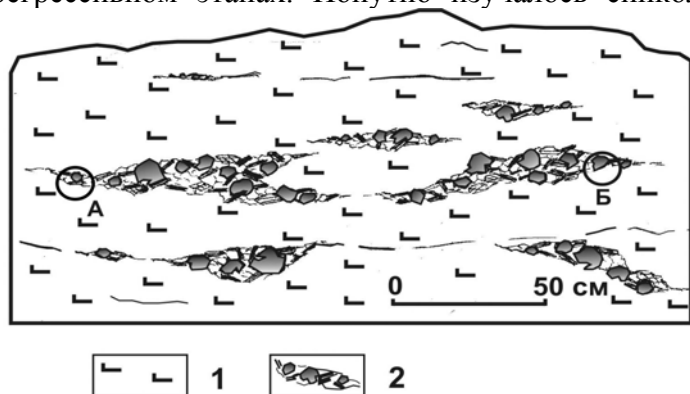


Рис. 3 Развитие гранат-кварц-биотитовых прожилков (2) в меланократовых амфиболитах (1), сопряженное с гранитизацией гнейсов. Северное окончание м.Святой Нос.

оказалось зависимым от РТ условий метаморфизма, а именно различным соотношением процессов метаморфогенного, метасоматического и магматического формирования гранитного вещества и геохимических особенностей при его дальнейшей эволюции. Так в хамардабанском комплексе, где метаморфизм происходит при $P_{лит} = 3,5-5$ кбар, низком флюидном давлении и отсутствии посторонних флюидов, преобладают процессы метаморфической дифференциации с проявлением анатексиса только в верхах амфиболитовой фации. В чуйском метаморфическом комплексе проникновение глубинных флюидов происходит при воздымании поднятия, и преобладает метасоматическая гранитизация с образованием калишпатовых мигматитов с об.70 % калишпата и мощным привносом вещества (табл. 1). Породы обогащаются кремнием и щелочами с приближением

Таблица 1

Привнос- вынос вещества при мигматизации пород чуйской серии

Порода	Гранулитовая фация							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
Би гнейс - плагиомигматит	105	-43	-15	-12	-12	15	-12	-48
Плагиомигматит - Кпш-мигматит	4	21	-8	-23	-15	-2	33	-3
Би гнейс - Кпш-мигматит	109	-22	-23	-35	-27	13	22	-50
Гр-Гип-Би гнейс-плагиомигматит	13	11	-9	-11	0	1	3	-23
Плагиомигматит - Кпш-мигматит	29	-20	-23	-9	-12	-10	37	6
Гр-Гип-Би гнейс - Кпш-мигматит	42	-9	-30	-20	-12	-9	40	-17
Амфиболит - плагиомигматит	70	-1	-22	-71	-27	27	11	-38
Плагиомигматит - Кпш-мигматит	100	-17	-47	-59	-60	-20	43	-19
Амфиболит - Кпш-мигматит	170	-18	-53	-130	-88	-47	55	-56
	Амфиболитовая фация							
Эпидот-Би гнейс - плагиомигматит	58	-23	-35	-12	-23	21	19	-4
Плагиомигматит - Кпш-мигматит	63	-29	-16	-11	-21	-20	16	-17
Эпидот-Би гнейс - Кпш-мигматит	121	-52	-33	-23	-45	1	38	-30
Аркоз.гнейс - плагиомигматит	0	-3	5	-1	0	-3	4	-10
Плагиомигматит - Кпш-мигматит	22	-7	-4	-1	-5	-7	11	-21
Аркоз.гнейс - Кпш-мигматит	22	-10	0	-2	-5	-10	14	-9

состава лейкосомы к эвтектическому, что и определяет начало частичного плавления. Всплывание толщи в результате ее гранитизации приводит к дальнейшему увеличению ее проницаемости, что делает возможным объединение капель расплава с достижением им

значительных объемов, способных к внедрению. В метаморфических поясах на уровне амфиболитовой-гранулитовой фации можно проследить все стадии развития этих процессов.

С привносом глубинных кремне-щелочных флюидов начинается *массовая мигматизация* пород. Ее внешняя зона всегда представлена плагиомигматитами. Плагиомигматиты от обычных гнейсов отличаются высоким содержанием кислого плагиоклаза – до 50-60 %. В валовом составе пород наблюдается привнос Na и Si. Затем следует зона калишпатовых мигматитов, где в светлых прослоях, называемых *лейкосомой*, все большую роль играет микроклин. В валовом составе пород на этом этапе фиксируется привнос K и Si. Общее количество Mg, Fe, Ca в породе заметно убывает вместе с объемом темных прослоев в мигматите (*палеосомы*). То есть мы видим типичную метасоматическую колонку, где факторами равновесия становятся концентрации в растворе сначала натрия, а затем калия. Фазовый состав мигматитов определяется виртуальными инертными компонентами – CaO, FeO, Al₂O₃ и избыточным кремнеземом (всегда присутствует кварц). Элементы-примеси в этом процессе следуют за своими геохимическими хозяевами. Вслед за калием привносятся Rb, Cs, Pb, в комплексах высокого давления – Ba. Вместе с выносом MgO и FeO снижаются концентрации элементов группы железа – Co, Ni, Cr, V. В связи с высоким содержанием темноцветных минералов в базификатах накапливаются летучие и многозарядные элементы, такие, как фтор, олово, цирконий. В группе редкоземельных элементов на стадии калишпатовой мигматизации особенно заметно увеличиваются содержания цериевых редких земель – La, Ce и Nd. Иттриевая группа редких земель, напротив, выносятся из кислых продуктов гранитизации с накоплением в базификатах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-00515, Интеграционного проекта ОНЗ-10.3 и государственного контракта № 02.740.11.0324.

Литература

- Добрецов Н.Л. Введение в глобальную петрологию. – Новосибирск: Наука, 1980. – 199 с.
- Жариков В.А. Проблемы гранитообразования // Вестн. МГУ. 1987. сер. 4. Геология. № 6. С.3-14.
- Летников Ф.А. Балышев С.О., Лашкевич В.В. Взаимосвязь процессов гранитизации, метаморфизма и тектоники // Геотектоника. 2000. № 1. С. 1-24.
- Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма умеренных и низких давлений. – Новосибирск: Наука, 1981. – 199 с.
- Макрыгина В.А., Петрова З.И., Конева А.А., Суворова Л.Ф. Состав, параметры и метасоматические преобразования основных сланцев п-ва Святой Нос Прибайкалье) // Геохимия. 2008. № 2. С. 169-184.
- Петрова З.И. Геохимия гранулито-гнейсовых комплексов докембрия // Автореферат диссерт. на соиск. уч. степени доктора геол.-мин. наук, 1990, 56 с.
- Тен А.А. Динамическая модель генерации высоких давлений при сдвиговых деформациях горных пород (Результаты численного эксперимента) // Докл. РАН 1993. Т.328. № 3. С. 322-324.
- Ходоревская Л.И. Гранитизация амфиболитов. 2. Основные закономерности физических и химических явлений при процессах фильтрации флюидов через породу // Петрология. 2004. Т. 12. №. 3. С. 321-336.
- Barbarin V.A. A review of the relationships between granitoid types, their origins and their geodynamic environments // Lithos, 1999. V. 46. P. 605-626.
- Chappell B. W. Aluminium saturation in I- and S-type granites and the characterization of fractionated haplogranite // Lithos, 1999. V. 46. P. 535-551.

ВОПРОСЫ ЭВОЛЮЦИИ ПЛЕЙСТОЦЕН-ГОЛОЦЕНОВЫХ ЛАВ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ЦЕНТРА УКСИЧАН (СРЕДИННЫЙ ХРЕБЕТ КАМЧАТКИ)

Мартынова М.Ю.

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
г. Владивосток, e-mail: maria-martynova@fegi.ru

В истории развития вулканического центра Уксичан, локализованного в центральной части Срединного хребта Камчатки, выделяются 2 основных этапа: *среднеплиоценовый*, с которым связано формирование вулканических аппаратов центрального типа (стратовулкан, щитовой вулкан, кальдера-вулкан) и *плейстоцен-голоценовый* (объект данного исследования) с излияниями базальтовых, андезибазальтовых и, редко, андезитовых лав из небольших щитовых вулканов и ареальных конусов [Перепелов, 1989].

Поздние щитовые вулканы и ареальные конуса характеризуются сходными петрохимическими особенностями, формируя на вариационных диаграммах «MgO – петрогенный элемент» (рис. 1) хорошо выраженные эволюционные тренды, позволяющие предполагать их образование в результате дифференциации одной исходной магмы. В то же время определенные различия между ними существуют. Лавы поздних щитовых вулканов отличаются относительно низкими содержаниями MgO (< 6.54 мас.%, рис. 1), что свидетельствует о высокой степени дифференцированности первичных магм. Базальты ареальных конусов имеют в целом более «примитивный» состав с высокими концентрациями MgO (до 9.53 мас. %), CaO (до 11.4 мас. %), FeO (до 10.02 мас. %), но низкими – SiO₂ (до 48.79 мас. %), K₂O (до 0.45 мас. %), Na₂O (до 2.33 мас. %). С уменьшением магнезиальности в породах падают содержания FeO и CaO, но возрастают – SiO₂, Na₂O, K₂O.

Важным отличием пород ареальных конусов и щитовых вулканов является разное поведение оксида глинозема. Первые формируют хорошо выраженный тренд с накоплением Al₂O₃ и с уменьшением содержания MgO. Для вторых характерен значительный разброс фигуративных точек при общем падении концентрации оксида глинозема в породах с концентрациями MgO < 6 мас. %.

Содержания Ni, Cr и Co в базальтах, андезибазальтах и андезитах *поздних щитовых вулканических построек* колеблются в пределах 100.21-31.33 г/т, 150.21-27.93 г/т и Co 35.73-26.06 г/т соответственно. В целом, более магнезиальные базальты и андезибазальты ареальных конусов, с высокими содержаниями темноцветных минералов, характеризуются более высокими концентрациями когерентных элементов – 153.02-22.46 г/т Ni, 405.17-101.89 г/т Cr, 47.07-26.73 г/т Co. Для всех типов плиоцен-голоценовых пород характерны сходные тренды распределения редкоземельных элементов с отчетливым обогащением легкими лантаноидами. Субпараллельные спектры распределения REE объясняют их происхождение в результате кристаллизационного фракционирования [Мартынов, 2010], а несколько более высокое отношение LREE/HREE в лавах щитовых построек – их более дифференцированный характер.

Численное моделирование этого процесса было выполнено с использованием программного комплекса КОМАГМАТ [Ariskin et al., 1993], в основе которого лежит решение систем уравнений равновесия минерал-расплав (геотермометров) для главных фаз базальтовой системы при заданных условиях кристаллизации. На выходе, в зависимости от выбранной модели (фракционная или равновесная кристаллизация), получают температуры, составы кристаллизующихся фаз и остаточного расплава. В качестве расчетного базиса использовался средний состав образцов № 934 и 762, содержания MgO в которых (9.59 и 9.14 мас.%) лишь незначительно отличается от первичных мантийных выплавов, находящихся в равновесии с мантийным Ol₈₉₋₉₁ [Lee et al., 2009].

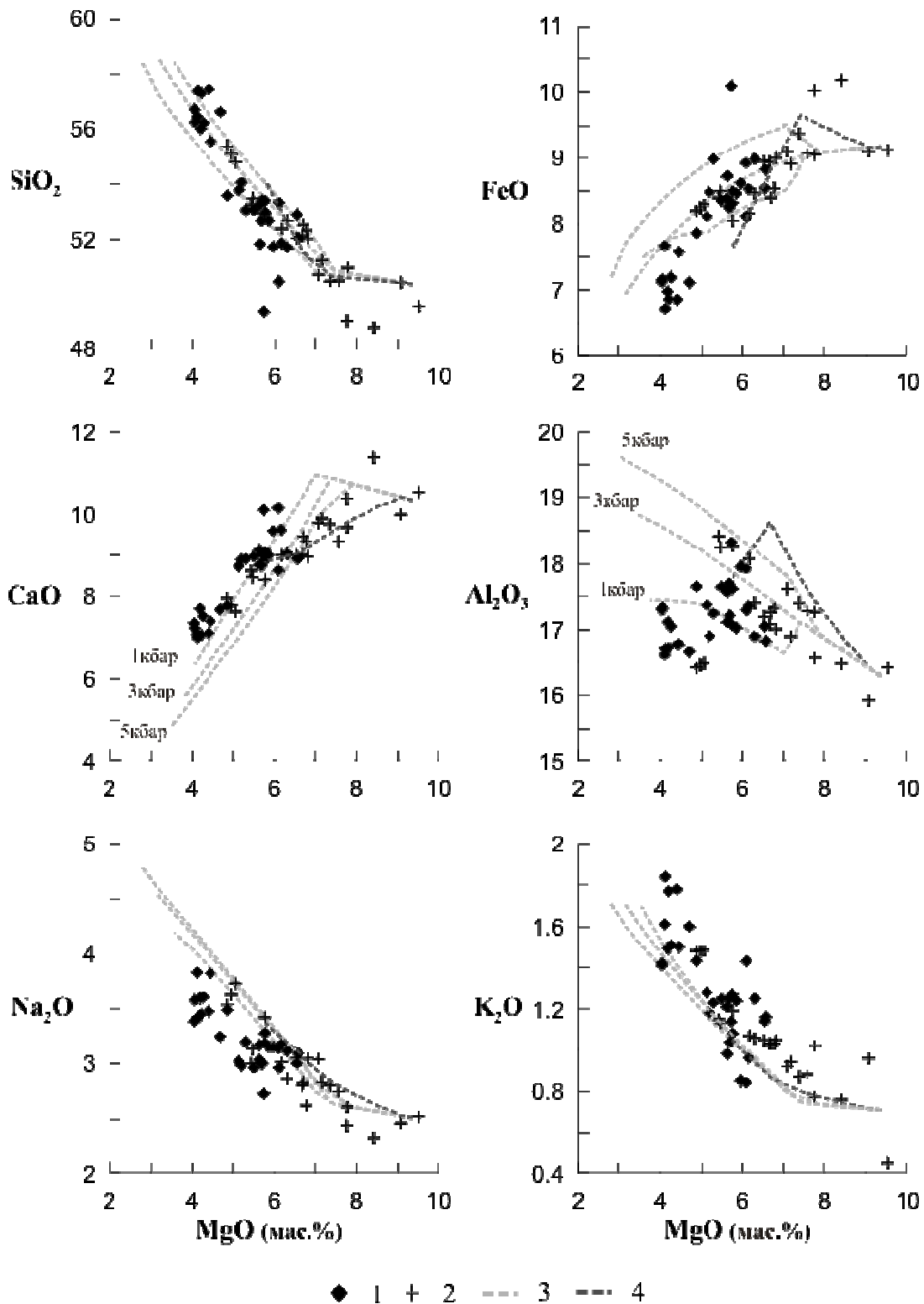


Рис. 1. Природные тренды эволюции (1 – поздние щитовые постройки, 2 – ареальные конуса) и расчетные траектории дифференциации (3 – для поздних щитовых построек, 4 – для ареальных конусов). Содержания всех окислов в мас.%

Для *поздних щитовых построек* расчетные тренды выполнены при фракционной изобарической дифференциации, $P = 5, 4, 3, 2, 1$ кбар, содержаниях воды 2 мас.%, $f_{O^2} = +1.2$ NNO, максимальной степени фракционирования 60 %; для *ареальных конусов* расчеты проводились при декомпрессионной кристаллизации, начальном давлении $P_n = 10$ кбар, конечном $P_k = 0.5$ кбар, содержании воды 2.6 мас.%, $f_{O^2} = \pm 1.1$ NNO, скорости декомпрессии 0.25 кбар/%крист, максимальной степени фракционирования 36 %.

Полученные расчетные данные свидетельствуют о том, что хотя основные эффузивы поздних щитовых вулканов и ареальных конусов объединяются в один этап магматической активности, они существенно различаются между собой степенью и типом кристаллизационного фракционирования. Первые (лавы **поздних щитовых вулканических построек**) формировались при изобарической кристаллизационной дифференциации ($H_2O \sim 2$ мас. %, $f_{O^2} = \pm 1.2$ NNO) при давлениях от 5 до 1 кбар с шагом 1 кбар (рис. 1). Такие условия соответствуют относительно медленному, последовательному перемещению периферического магматического очага с глубины ~ 15 км до глубины ~ 3 км.

Вулканиды **ареальных конусов** образовались в результате полибарической фракционной кристаллизации ($H_2O \sim 2.6$ мас. %, $f_{O^2} = \pm 1.1$ NNO) со скоростью декомпрессии 0.25 кбар/%крист (рис. 1). Этот тип дифференциации предполагает относительно быстрый подъем расплава без длительной задержки в периферических очагах.

Полученные данные находятся в хорошем соответствии с современными геологическими представлениями о существовании периферических магматических камер под вулканическими аппаратами центрального типа и быстром подъеме магм к поверхности, без задержки в коровых очагах, при ареальном вулканизме. Критерием различия двух типов кристаллизационного фракционирования кроме CaO [Арискин, Бармина, 2000], могут служить особенности вариаций Al_2O_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ДВО РАН № 12-III-B-08-064.

Автор выражает благодарность А.Б. Перепелову (Институт геохимии СО РАН, Иркутск) за предоставленные образцы, аналитический материал и консультации. При освоении программы КОМАГМАТ, обсуждении результатов неоценимую помощь оказал д.г.-м.н. А.А. Арискин (Институт геохимии РАН, Москва).

Литература

Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. – М.: Наука. 2000. – 362 с.

Мартынов Ю.А. Основы магматической геохимии. – Владивосток: Дальнаука, 2010. – 228 с.

Перепелов А.Б. Геохимия позднекайнозойских высококальциевых вулканических серий островодужной системы Камчатки (Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук) // Иркутск, 1989. – 394 с.

Ariskin A.A., Frenkel M.Ya., Barmina G.S., Nielsen R.L. COMAGMAT: A Fortran program to model magma differentiation processes // Comput. and Geosci. 1993. V. 19. P 1155-1170.

Lee Cin-Ty A., Luffi P., Plank T., Dalton H., Leeman W. P. Constraints on the depths and temperatures of basaltic magma generation on Earth and other terrestrial planets using new thermobarometers for mafic magmas // Earth and Planetary Science Letters. 2009. doi:10.1016/j.epsl.2008.12.020

ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В БАЗАЛЬТАХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Медведев А. Я.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: amedv@igc.irk.ru*

Элементы платиновой группы (ЭПГ) являются одними из самых востребованных в современной жизни. В настоящее время достаточно активно обсуждается проблема геохимии элементов платиновой группы в процессах формирования коры и мантии Земли, в дифференцированных магматических комплексах и при локализации ЭПГ в месторождениях. Сведения о содержании ЭПГ в безрудных породах весьма скудны. В последние годы появились сведения о содержании платиноидов в базальтах различных геодинамических обстановок, в том числе и в островодужных базальтах Камчатки [Иванов и др., 2008; Woodland et al., 2005]. Меньше повезло основным вулканическим породам крупных изверженных провинций. Так, отрывочные данные о содержании ЭПГ в вулканитах Сибирской платформы опубликованы в работах [Lightfoot et al., 1990; Brugman et al., 1993]. Для других провинций, в том числе и Западной Сибири, концентрации платиноидов в вулканитах не известны, что в основном обусловлено сложностью определения низких концентраций этих элементов. В работе автора тезисов приводятся первые данные по содержанию ЭПГ в базальтах Западно-Сибирской плиты.

Западно-Сибирская низменность в тектоническом отношении является плитой, входящей в состав северной части Урало-Монгольской эпигерцинской платформы, сформировавшейся в мезозое. Складчатые орогенные комплексы раннего докембрия, рифея и палеозоя выходят на поверхность по периферии плиты, образуя щиты, хребты и кряжи. На самой плите они погружены и перекрыты чехлом платформенных мезо-кайнозойских отложений, начиная с юры. В доюрском фундаменте выделены породы палеозоя и триаса, большей частью они представлены осадочными комплексами. Вулканогенные породы обнаружены в силуре, девоне, карбоне, перми и триасе [Нефтегазоносные..., 1994; Альмухамедов и др., 1998 и др.]. Установлено, что доюрское основание Западно-Сибирской плиты разбито сетью глубоких рифтов, между которыми располагаются приподнятые блоки фундамента [Нефтегазоносные..., 1994; Сурков и др., 1997 и др.]. Особо выделяется роль эпохи пермотриасового периода в рифтогенезе и, как следствие, вулканизма. Именно к этому времени приурочен массовый вулканизм на Сибирской платформе [Альмухамедов и др., 2004 и др.] и широкое площадное развитие вулканогенно-осадочных пород в Западной Сибири [Сурков и др., 1997]. В связи с этим, большой интерес представляет собой погребенный вулканогенно-осадочный комплекс пермотриасового возраста. Долгое время возраст вулканогенно-осадочной толщи определялся по геологическим или палинологическим данным и только в последнее десятилетие были получены корректные Ar/Ar датировки абсолютного возраста [Медведев и др., 2003а; Сараев и др., 2011]. На основе имеющихся данных сделан вывод о довольно протяженном интервале магматизма – от 272 до 247 млн лет. При этом базальтовый вулканизм оказался несколько более древним. На основе данных по изучению керна скважин и геофизических данных определено, что вулканический ареал Западно-Сибирской плиты (геосинеклизы) занимает площадь не меньше, чем траппы Сибирской платформы. Хотя на территории Западно-Сибирской плиты обнаружен широкий спектр пород (от базальтов до риолитов), как было показано ранее, большую часть вулкаников составляют базальты [Медведев и др., 2003б; Сараев и др., 2011].

Ранее было доказано, что вулканизм Сибирской платформы и Западно-Сибирской синеклизы [Альмухамедов и др., 2004; Медведев и др., 2003б] является внутриплитовым и связан с влиянием суперплюма или двух плюмов [Добрецов, 2003].

Исследованы шесть образцов из трех скважин, расположенных в центральной и бортовых частях рифта и в межрифтовом поднятии (рис. 1).

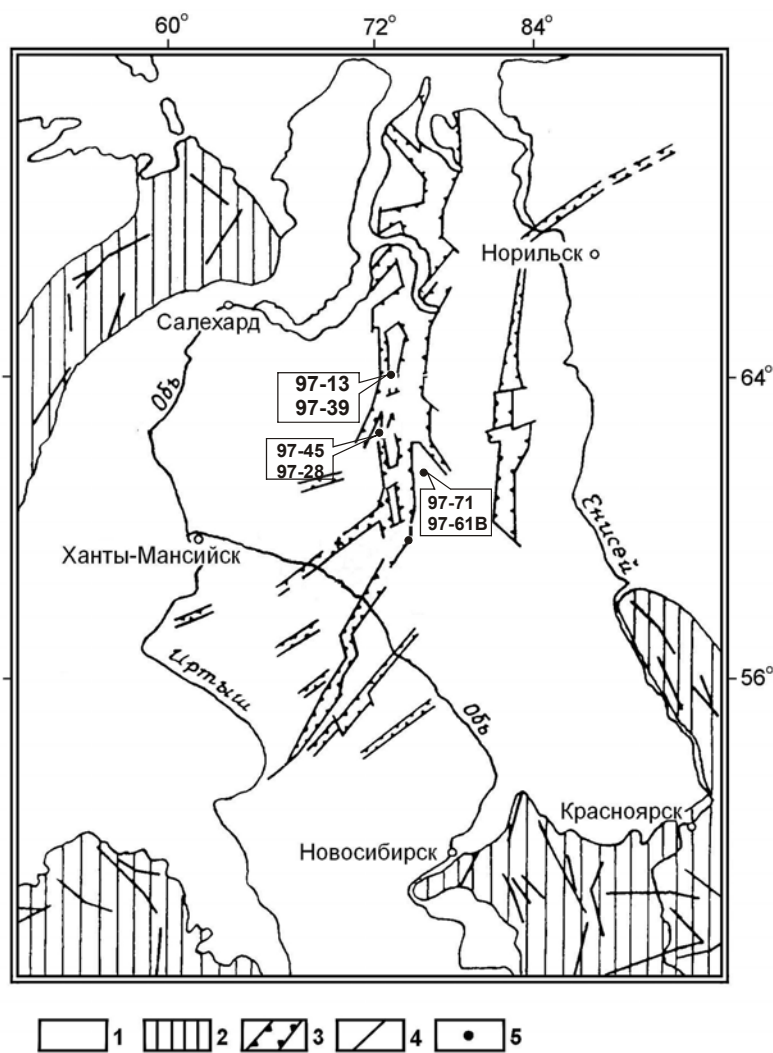


Рис.1. Схема расположения скважин, из которых отобраны образцы.
 1 - осадочный и вулканогенный чехол фанерозоя; 2 – складчатые пояса и выступы докембрийского фундамента; 3 – проекция на дневную поверхность выявленных и прогнозируемых грабен-рифтовых структур доюрского основания Западно-Сибирской плиты; 4 – основные тектонические нарушения; 5– скважины, вскрывшие вулканогенные комплексы триаса, из которых отобраны образцы.

Аналитические исследования выполнены в ИГХ СО РАН. Для определения ЭПГ применена специальная методика, разработанная в институте [Власова и др., 2007]. Применение этой методики и использование ультрачистых реактивов позволяют определять элементы в диапазоне от тысячных до целых ppb. Исследованные базальты представлены слабо дифференцированными порфиоровыми разностями. Степень вторичных изменений незначительна.

Выяснено, что содержания ЭПГ изменяется в широких интервалах. Наибольшие концентрации отмечаются для платины (в базальтах). Уровень содержания осмия для всех типов пород ниже предела обнаружения. Все полученные данные отражают относительное обогащение Pt и Pd относительно Os, Ir, Rh и Ru. Такой тип распределения характерен для пород магматического генезиса. Это подтверждается данными рис. 2. Из рассмотрения средних составов платиноидов в базальтах различных геодинамических обстановок (см. рис. 2) можно заключить, что наибольшие концентрации отмечаются в породах OIB, а минимальные в MORB. Базальты островных дуг занимают промежуточное положение. Считается, что обогащение ЭПГ базальтов островных дуг по сравнению с N-MORB объясняется процессом переноса платиноидов водным флюидом из субдуцирующего слэба [Иванов и др., 2008]. Для базальтов Западной Сибири мало вероятно наличие субдуцирующего плюма, следовательно, наличие относительно повышенных концентраций ЭПГ в базальтах вызвано какой-то другой причиной.

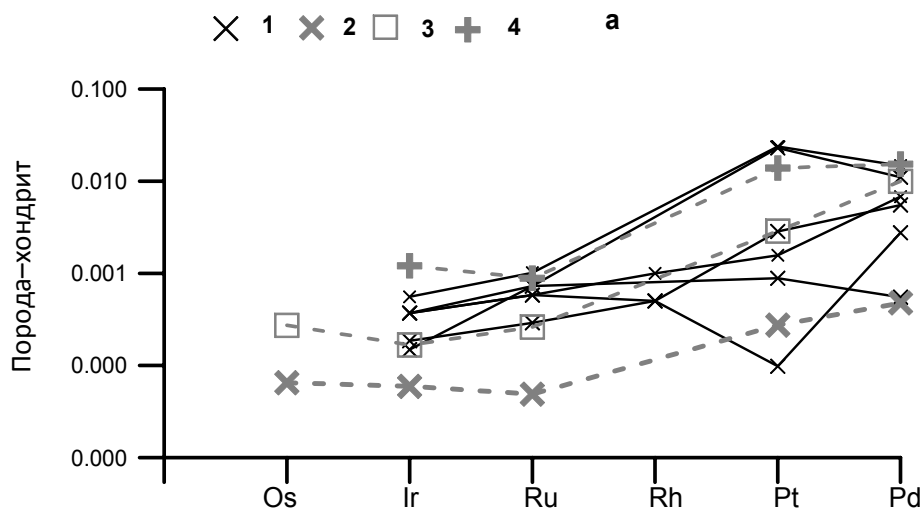


Рис. 2. Распределение ЭПГ в вулканитах, нормированное к хондриту C1 [Naldrett, Duke, 1980]. а - (1- базальты, 2 –N-MORB, 3 – IAB 4 – OIB); MORB – [McDonough, Sun S.-S., 1995]; IAB , OIB - [Иванов и др., 2008]].

Во всех исследованных образцах не наблюдается какой-либо зависимости между ЭПГ и никелем, медью и серебром. Отмечена интересная зависимость между суммарным содержанием элементов платиновой группы и особенно платины и палладия с положением образцов относительно палеорифтовых долин. Так, в центральной части рифтов наблюдается резкое повышение концентрации элементов. По степени удаления от центра содержание суммы ЭПГ существенно уменьшается (рис. 3). Наиболее ярко это проявлено

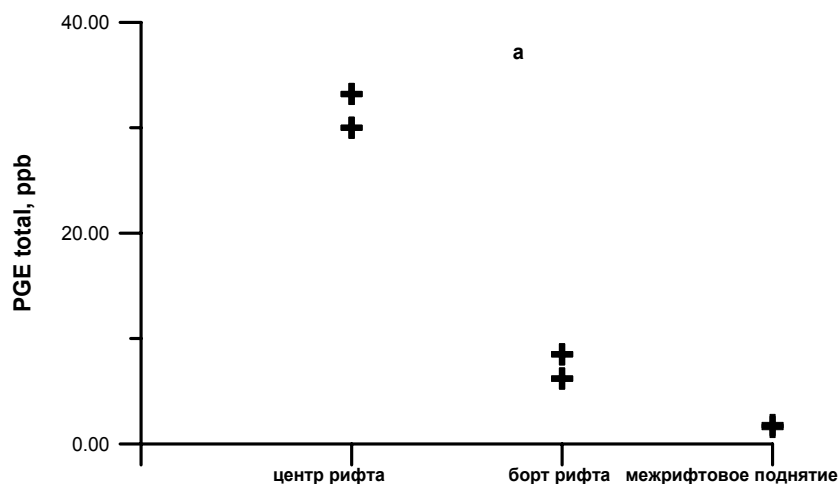


Рис. 3. Содержание концентраций ЭПГ(PGE) в базальтах в зависимости от расположения образцов относительно палеорифтовых долин.

для Pt и Pd, что вероятнее всего вызвано влиянием вещества плюма, проекция головки которого располагается именно под рифтовыми долинами [Добрецов, 2003]. Механизм взаимодействия плюма с выше лежащими породами до конца не ясен. Некоторые авторы предполагают, что при взаимодействии поднимающейся «плюмовой» магмы, обогащенной некоторыми элементами, в том числе и ЭПГ, с архейской литосферой происходит перенос данных элементов [Begg et al., 2010]. С этой точки зрения находит объяснение факт повышенных содержаний ЭПГ в рифтовых долинах, так как мощность коры здесь меньше, чем в межрифтовых поднятиях и, вероятно, процесс привноса элементов проявлен сильнее.

Работа завершена при финансовой поддержке ГК № 16.515.12.507 и ИП СО РАН № 87.

Литература

- Альмухамедов А.И., Медведев А. Я., Золотухин В. В. Вещественная эволюция пермотриасовых базальтов Сибирской платформы во времени и пространстве // *Петрология*. 2004. Т. 12. № 4. С. 330-360.
- Альмухамедов А. И., Медведев А. Я., Кирда Н. П., Батурина Т. П. Триасовый вулканогенный комплекс Западной Сибири // *Докл. РАН*. 1998. Т. 362. № 3. С. 372-377.
- Власова В.Н., Сокольникова Ю.В., Краснощекова Т.С., Меньшиков В.И., Ложкин В.И. Определение металлов платиновой группы и золота в геологических материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с отделением мешающих элементов катионно-обменной хроматографией // *Всероссийская научная конференция «Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды»*, г. Иркутск, 24-30 сентября 2007, Т. 3, С. 212-214.
- Добрецов Н. Л. Пермьотриасовый магматизм в Евразии как отражение суперплюма // *Доклады Академии наук*. 2003. Т. 354. № 2. С. 220-223.
- Иванов А. В., Перепелов А. Б., Палесский С. В., Николаева И. В. Первые данные по распределению элементов платиновой группы (Ir, Os, Ru, Pt, Pd) в островодужных базальтах Камчатки // *Доклады Академии наук*. 2008. Т. 420. № 1. С. 92-96.
- Медведев А.Я., Альмухамедов А.И., Рейчов М.К., Сандерс А.Д., Вайт Р.В., Кирда Н.П. Абсолютный возраст базальтов доюрского основания Западно-Сибирской плиты (по $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ данным) // *Геология и геофизика*. 2003а. Т. 44. № 6. С. 617-326.
- Медведев А. Я., Альмухамедов А. И., Кирда Н. П. Геохимия пермьотриасовых вулканитов Западной Сибири // *Геология и геофизика*. 2003б. Т.44. № 1-2. С. 86-100.
- Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири. Вып. 2. Западно-Сибирский бассейн / А. Э. Конторович, В. С. Сурков, А. А. Трофимук и др. – Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 1994. – 201 с.
- Сараев С. В., Батурина Т. П., Травин А. В. Петрология, седиментология, геохимия и абсолютный возраст осадочно-вулканогенных отложений триаса на юго-западе Западно-Сибирской геосинеклизы (Курганская область) // *Геология и геофизика*. 2011. Т. 52. № 8. С. 1107-1128.
- Сурков В. С., Казаков А. М., Девятов В. П., Смирнов Л. В. Нижнесреднетриасовый рифтогенный комплекс Западно-Сибирского бассейна // *Отечественная геология*. 1997. № 3. С. 31-37.
- Begg G. C., Hronsky J. A. M., Arndt T. N., Griffin W. L., O'Reily S. Y., Hayward N. Lithospheric, cratonic, and geodynamic settling of Ni-Cu-PGE sulfide deposits // *Econ. Geol.*, 2010. V. 105. № 6. P. 1057-1070.
- Brugman G. E., Naldrett A. J., Lightfoot P.C. et al. Siderophile and chalcophile metals as tracer of the evolution of Siberian Trap in the Noril'sk region, Russia // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 2001-2018.
- Lightfoot P.C., Naldrett A. J., Gorbachev N. S. et al. Geochemistry of the Siberian Trap of the Noril'sk area, USSR, with implication for the relative contributions of the crust and mantle to flood basalt magmatism // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1990. V. 104. P. 631-644.
- McDonough W. F., Sun S.-S. The composition of the Earth // *Chem. Geol.*, 1995. V. 120. P. 223-253.
- Naldrett A. J., Duke J. M. Platinum metals in magmatic sulfide ores // *Science*. 1980. № 208. P. 1417-1424.
- Woodland S. J., Pearson D. G., Thirlwall M. F. A platinum group element and Re-Os isotope investigation of siderophile element recycling in subduction zones: comparison of Grenada, Laser Antilles Arc and Izu-Bonin Arc // *Earth and Planet Sci. Lettes*. 2005. V. 235. № 3-4. P. 528-548.

ПРОБЛЕМА ИНТЕРПРЕТАЦИИ РОЛИ РАННЕПАЛЕОЗОЙСКОГО МАГМАТИЧЕСКОГО ЭТАПА В СТАНОВЛЕНИИ АНГАРО-ВИТИМСКОГО БАТОЛИТА

Носков Д.А., Герасимов Н.С., Гребенщикова В.И.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: den.bboy@gmail.com*

Выделенный по петротипическим признакам Ангаро-Витимский батолит (АВБ) включил в себя известково-щелочные гранитоиды нескольких структурно-формационных зон Западного Забайкалья: баргузинского (витимканского) комплекса на юге и однотипные гранитоиды на севере [Литвиновский и др., 1992]. Кроме того, на территории АВБ выделен пояс субщелочных гранитоидов, которые объединены в зазинский комплекс. По петрографическим и геохимическим данным его гранитоиды генетически отличаются от известково-щелочных гранитоидов АВБ.

Большинство датировок известково-щелочных гранитоидов Ангаро-Витимского батолита указывает на позднепалеозойский возраст (340-280 млн лет), а некоторые относятся к раннему палеозою (440-425 млн лет). При этом датировки известково-щелочных и прорывающих их субщелочных гранитов перекрываются. Существующие интерпретации датировок в основном предполагают полихронный генезис, считая, что подавляющий объем гранитов батолита образовался в позднем палеозое, а гранитоиды с силурийскими датировками являются останцами (ксенолитами) более раннего этапа [Неймарк и др., 1993а; Рыцк и др., 1998; Ненахов и др., 2007]. Одновременное внедрение разнородных гранитоидных расплавов в позднем палеозое объясняется сосуществованием разных магматических источников. По представлению некоторых исследователей внедрение магм происходило в эволюционной последовательности на каждой отдельно взятой территории.

Однако геологические объекты, приводимые как проявление совмещённого во времени разнородного гранитоидного магматизма [Litvinovsky et al., 2011; стр. 869], кроме Хангайского батолита, связаны с резким переходом от коллизионной геодинамической обстановки к внутриплитному магматизму, что предполагает временное различие последовательных магматических этапов, несмотря на наложение магматических этапов в некотором случае. А масштаб проявлений магматизма этих объектов не сравним с масштабом АВБ. На наш взгляд, такие объекты не могут служить примерами совмещённого известково-щелочного и субщелочного магматизма для Ангаро-Витимского батолита.

По всей видимости, ранне- и позднепалеозойский магматический этапы проходили на различных стадиях геодинамической эволюции региона при совершенно разных геологических условиях (мощность коры, глубина нахождения пород современного эрозионного среза). Однако анализ публикаций и наши собственные исследования не обнаружили петрографических и петрохимических (макро- и редкоэлементный составы) отличий между гранитами Ангаро-Витимского батолита с ранне- и позднепалеозойскими датировками, которые позволили бы выделить соответствующие им комплексы. И те, и другие обладают набором сходных черт и имеют составы, характерные для пород Ангаро-Витимского батолита.

В процессе получения собственных Rb-Sr датировок пород АВБ авторами было установлено, что датирование затруднено вследствие измененности пород: нарушений первично-магматической обратной корреляции Rb и Sr, отсутствия комагматических закономерностей распределения точек на диаграмме Л.С. Бородина и сильного рассеяния точек Rb-Sr изотопных составов, дающих очевидную эрохрону [Герасимов и др., 2007]. Особенно заметны признаки наложенных изменений в южной и юго-восточной частях батолита, т.е. в области развития пояса интрузий зазинского и более молодых комплексов.

Наличие наложенных изменений подтверждают опубликованные данные Rb-Sr геохронологических исследований по породам АВБ. Так, Rb-Sr датировки Хасуртинского

(283 ± 3.7 млн лет, СКВО=1.4), Хангитуйского (329 ± 64 млн лет, СКВО=1.1) и Зеленогривского (299 ± 19 млн лет, СКВО=3.1) массивов в двух случаях отличаются от U-Pb датировок для тех же массивов: Хасуртинский – 283.7 ± 5.3 млн лет, Хангитуйский – 302 ± 3.7 млн лет, Зеленогривский – 325 ± 2.8 млн лет, как видно, на десятки млн лет [Цыганков и др., 2007]. Точки составов проб этих массивов на диаграмме Rb-Sr и диаграмме Л.С. Бородина образуют рассеянные группы, не соответствующие комагматическим породам, а также имеют положительную корреляцию Rb и Sr в Хасуртинском и Зеленогривском массивах, что не характерно для неизменённых магматических пород.

Расчеты, проведенные нами по опубликованным аналитическим данным с помощью программного модуля Isoplot 2.49 [Ludwig, 2002], показывают, что опубликованные этими авторами результаты не отвечают современным требованиям к качеству анализа, а именно, изохроны построены с ошибками определения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ на много больше допустимой погрешности (± 0.01 % относительных). Рассчитанные нами линии регрессии для диаграмм $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по данным объектам с погрешностями $\pm 1\%$ $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $\pm 0.01\%$ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ показали, что все они являются эрохронами с большим СКВО (Хасуртинский – 24; Хангитуйский – 23; Зеленогривский – 33) и поэтому не могут рассматриваться в качестве валидных датировок. Для пород Хасуртинского массива линия регрессии проведена между группой точек валовых проб и единственной точкой пробы биотита. Биотит как легкопроницаемый слоистый силикат часто не является полностью закрытой системой. Поэтому определять угол наклона линии регрессии по единственной пробе биотита методически не оправданно. Удаление точки биотита с диаграммы дает эрохрону с возрастом 541 ± 450 . Определение возраста Зеленогривского массива, которое проведено по породам его краевой части, методически неверно, так как процессы изотопного обмена вблизи контакта с вмещающими породами искажают магматические соотношения Rb и Sr. Линия регрессии проведена с учетом единственной, далеко отстоящей точки ультракислого гнейсогранита (SiO_2 –78%, Rb–40 г/т, Sr–60 г/т).

При опробовании АВБ нами были выявлены наименее измененные породы, отвечающие критериям пригодности для Rb-Sr датирования в двух пространственно разобщенных частях батолита: Тельмамском (среднее течение р. Витим) и Гаргинском (долина р. Баргузин) массивах. Оба района по геофизическим данным располагаются над магмаподводящими каналами. Отобранные для изотопных анализов образцы гранитов (SiO_2 =70-74%) имеют высокие концентрации стронция (600-1500 г/т) и относятся к наименее измененным разновидностям с первичными магматическими соотношениями рубидия и стронция. Полученные аналитические данные дали изохроны для Гаргинского массива – 425 ± 22 млн лет, СКВО=1.4, для Тельмамского – 429 ± 15 млн лет, СКВО=0.093. Раннепалеозойский возраст гранитов батолита в центральной части Гаргинского массива подтвержден U-Pb конкордантной датировкой по монациту – 425 ± 2 млн лет [Рыцк и др., 2008]. Таким образом, из всех рассмотренных Rb-Sr датировок только раннепалеозойские достоверно отражают возраст процесса магматической кристаллизации.

Теоретическими и экспериментальными исследованиями было доказано что U-Pb система в цирконах обладает высокой подвижностью [Богомолов, Морозова, 1991; Левский и др., 1997]. Атомы U и Pb находятся преимущественно в нарушениях кристаллической решётки. Кроме того, высокая энергия деления ядер U приводит к накоплению дефектов и возникновению проницаемой структуры цирконов вплоть до метамиктной. Установлено, что возрастание щелочности флюида приводит к резкому росту растворимости циркона [Азимов, 2003] и к диффузионному выносу радиогенного свинца. Поскольку при метасоматическом изменении цирконов наиболее дефектные, метамиктные участки кристаллов замещаются новой фазой, часто имеющей конкордантный возраст [Каулина, 2001], то не всякая конкордантная датировка будет соответствовать возрасту минерала. Таким образом, метасоматические процессы, повлиявшие на Rb-Sr изотопную систему в породах Ангаро-Витимского батолита, также должны были вызвать изменения U-Pb системы в цирконах.

Анализ существующих дискордантных U-Pb датировок гранитоидов батолита показал, что в большинстве из них возраст оценивается по нижнему пересечению конкордии, а дискордия рассматривается как линия смещения свинца двух генераций. Верхнее пересечение при этом рассматривается как возраст протолита. Между тем, при диффузионных потерях свинца нижнее пересечение дискордии либо вообще не имеет смысла, либо отвечает времени проявления наложенного процесса [Левский, 2003; Рассказов и др., 2005].

Показательным примером может служить датировка, полученная Л.А. Неймарком и др. [1993] по нижнему пересечению конкордии. В таблице [Неймарк и др., 1993, стр. 727] показано, что навески метамиктных цирконов (пробы Бмп Ia и Бмп II) имеют повышенные в 3-4 раза содержания U относительно остальных и дают более молодой $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраст, равный (Бмп Ia) 314 ± 8 млн лет, который не может в этом случае рассматриваться как возраст кристаллизации. Такое высокое содержание U в метамиктном цирконе объясняется не столько его захватом в момент кристаллизации, сколько привнесом через пористую структуру в метасоматическом процессе. На диаграмме с дискордией видно, что вычисленные по метамиктным цирконам точки (Бмп Ia и Бмп II) ложатся ближе всего к нижнему пересечению полученной дискордии с конкордией, чего не должно быть в случае первично-магматической природы наблюдаемой U-Pb системы. Это свидетельствует о том, что нижнее пересечение конкордии не отражает процесс магматической кристаллизации, следовательно, и сама дискордия не имеет физического смысла.

В ряде публикаций [Цыганков и др., 2007] U-Pb SHRIMP датировки, несмотря на явные признаки метасоматического изменения исследуемых цирконов, отождествляются с возрастом кристаллизации. Это не обосновано, в связи с тем, что, как уже было сказано, изменённые и перекристаллизованные участки цирконов часто дают конкордантные датировки. Таким образом, из всего сказанного видно, что опубликованные U-Pb датировки также имеют признаки наложенных изменений.

Для сравнения датировка [Неймарк и др., 1993a] по неизменному циркону из гнейсогранитов Богодиктинского массива (426 ± 24 млн лет) получена по дискордии, которая имеет только одно верхнее пересечение с конкордией, что означает отсутствие влияния наложенных процессов на U-Pb систему циркона. Возраст при этом соответствует времени кристаллизации циркона из гранитоидного расплава.

В.М. Ненахов и др. [2007] датировали плагиограниты, имеющие расплывчатые границы с гранитоидами витимканского комплекса (аналога баргузинского комплекса), что свидетельствует о синхронности образования тех и других. Вычисленный ими возраст 439 ± 1.6 млн лет (U-Pb метод, SHRIMP) совпадает в пределах погрешности с нашей оценкой возраста баргузинских гранитов.

Присутствие раннепалеозойского этапа с узким возрастным диапазоном (440-425 млн лет) в известково-щелочных гранитоидах, относимых к АВБ, достоверно устанавливается как U-Pb, так и Rb-Sr методами. Таким образом, только позднепалеозойские датировки известково-щелочных гранитоидов АВБ имеют признаки наложенных изменений. Из этого следует, что для разграничения вещественного состава ранне- и позднепалеозойских этапов, помимо детального исследования геохимии и петрографии гранитоидов, необходимо тщательно оценивать сохранность изотопных систем при дальнейшем датировании пород батолита. Для этого необходимо использовать весь набор современных методов оценки сохранности изотопных систем в исследуемых породах и минералах, включая геохимическое изучение цирконов. Получение такой информации позволит выяснить реальное взаимоотношение и петротипический состав палеозойских магматических этапов. Также это должно помочь уточнить роль и место субщелочного магматизма в геологической эволюции района.

Литература

Азимов П.Я. Термодинамический анализ устойчивости циркона во флюидных метаморфических системах // Изотопная геохронология в решении проблем геодинамики и рудогенеза: Материалы II Рос. конф. по изотопной геохронологии (25-27 нояб. 2003 г.) – СПб, 2003. С. 18-21.

Богомолов Е.С., Морозова И.М. Миграция свинца в неметамитных цирконах // Геохимия. 1991. №4. С. 564-572

Герасимов Н.С., Гребенщикова В.Н., Носков и др. О раннепалеозойском возрасте Ангаро-Витимского баолита / Материалы Всерос. Науч. совещ. «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту)». Вып. 5. Иркутск: Институт Земной коры СО РАН, 2007. Т.1. С. 49-51.

Каулина Т.В. Особенности метаморфических цирконов с позиций кристаллогенезиса// XVI симпозиум по геохимии стабильных изотопов имени акад. А.П. Виноградова: Тез. докл. Москва. 2001. С. 98-99.

Левский Л.К., Безмен Н.И., Гайдамако И.М., Левченков О.А., Лохов К.И., Макеев А.Ф., Маслеников А.В., Морозова И.М., Ризванова Н.Г., Сергеева Н.А. Миграция изотопов свинца и урана в цирконе и полевых шпатах при их взаимодействии с расплавом и флюидом // Информационный бюллетень РФФИ. 1997. Т.5. №5. С. 370.

Левский Л.К. U-Pb система: некоторые нерешенные вопросы // Изотопная геохронология в решении проблем геодинамики и рудогенеза: Материалы II Российской конференции по изотопной геохронологии (25-27 нояб. 2003 г.). – СПб, 2003. С.287-291.

Литвиновский Б. А., Занвилевич А. Н., Алакшин А. М., Подладчиков Ю. Ю. Ангаро-Витимский батолит – крупнейший гранитный плутон. – Новосибирск: Изд-во ОИГГМ СО РАН, 1992. – 141 с.

Неймарк Л. А., Рыцк Е. Ю., Ризванова Н. Г. Герцинский возраст и докембрийский коровой протолит баргузинских гранитоидов Ангаро-Витимского батолита: U-Pb и Sm-Nd изотопные свидетельства // Докл. РАН. 1993. Т.331. №6. С. 726-729.

Неймарк Л. А., Рыцк Е. Ю., Ризванова Н. Г., Гороховский Б. М. О полихронности Ангаро-Витимского батолита по данным U-Rb метода по циркону и сфену // Докл. РАН. 1993а. Т. 333. №5. С. 634-637.

Ненахов В.М., Никитин А.В., Доронина Н.А. и др. О полихронности Ангаро-Витимского батолита // Доклады Академии наук. 2007. Т. 414. № 4. С. 509-512.

Рассказов С.В., Брандт С.Б., Брандт И.С., Иванов А.В. Радиоизотопная геология в задачах и примерах. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2005. – 268 с.

Рыцк Е. Ю., Неймарк Л. А., Амелин Ю. В. Возраст и геодинамические обстановки формирования палеозойских гранитоидов северной части Байкальской складчатой области // Геотектоника. 1998. № 5. С.46-60.

Рыцк Е.Ю., Макеев А.Ф., Сальникова Е.Б., Федосеенко А.М. Возраст гнейсогранитов Гарганской «глыбы» Баргузино-Витимского супертеррейна // Граниты и эволюция Земли: геодинамическая позиция, петрогенезис и рудоносность гранитоидных батолитов: Материалы I междунар. геол. конф. (Улан-Уде, 26-29 авг. 2008). – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. 2008.

Цыганков А. А., Матуков Д. И., Бережная Н. Г. и др. Источники магм и этапы становления позднепалеозойских гранитоидов Западного Забайкалья // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 1. С. 156-180

Litvinovsky V.A., Tsygankov A.A., Jahn B.N., Katzir Y., Be'eri-Shlevin Y. Origin and evolution of overlapping calc-alkaline and alkaline magmas The Late Paleozoic post-collisional igneous province of Transbaikalia (Russia) // Lithos. 2011. V.125. P. 845-874.

Ludwig, K.R. Isoplot/Ex Version 2.49; A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. / Berkeley Geochronology Center Special Publication 1a. 2002. – 71 p.

ФОРМИРОВАНИЕ МЕГАКРИСТОВОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ АССОЦИАЦИИ В КИМБЕРЛИТАХ: МАГМАТИЧЕСКИЕ НИЗКОХРОМИСТЫЕ И МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОХРОМИСТЫЕ МЕГАКРИСТЫ ИЗ ТРУБКИ ГРИБА, АРХАНГЕЛЬСКАЯ ПРОВИНЦИЯ

Носова¹ А.А., Голубкова² А.Б.

¹ ИГЕМ РАН, г. Москва, e-mail: nosova@igem.ru

² Institute of Geochemistry and Petrology, ETH Zurich, e-mail: anastasia.golubkova@erdw.ethz.ch

Ассоциация мегакристовых минералов – обычно крупных гранатов (Gar), клинопироксенов (Cpx), ильменитов (Ilm), флогопитов (Phl), оливинов (Ol), ортопироксенов (Opx) – в кимберлитах привлекает повышенное внимание исследователей, поскольку представляет наиболее высоко-Т, наиболее глубинные производные кимберлитовой (протокимберлитовой) магмы. Несмотря на то, что генетическая связь мегакристов с кимберлитами не вызывает сомнений у большинства исследователей, природа этой связи остается дискуссионной. Среди мегакристов принято выделять две ассоциации: высоко-Сг и низко-Сг, минералы второй по отношению к первой обеднены хромом и магнием, но обогащены кальцием.

Мегакристы низко-Сг ассоциации встречаются гораздо чаще, чем мегакристы высоко-Сг ассоциации (Kopylova et al., 2009; Kostrovitsky et al., 2008; Moore, Belousova, 2005). Обычно мегакристы представлены отдельными кристаллами, реже их сростками, при этом в них присутствуют минералы только одной ассоциации: высоко- либо низко-Сг. В очень редких случаях в одном фрагменте мегакристовой породы устанавливаются минералы обеих ассоциаций, при этом они имеют реакционные взаимоотношения (Moore, Belousova, 2005).

Граничные содержания Cr_2O_3 , разделяющие гранаты низко-Сг и высоко-Сг ассоциаций, варьируют в различных кимберлитовых проявлениях и обычно составляют около 5 вес.%, но в кимберлитах Джерико, где присутствуют обе ассоциации, эта граница близка к 2.0 вес. % Cr_2O_3 (0.3-1.8 вес.% Cr_2O_3 в низко-Сг гранатах и 2.8-6.0 вес.% Cr_2O_3 в высоко-Сг гранатах (Kopylova et al., 2009). Определяющим для одновременного выделения гранатов двух ассоциаций является четкий разрыв в содержаниях Cr_2O_3 в несколько вес.%.

Изучение редких находок мегакристовых сростков, содержащих минералы обеих ассоциаций, позволяет рассмотреть их происхождение, непосредственно связанное с формированием вмещающих кимберлитов. Нами был исследован сросток (фрагмент мегакристовой породы) из кимберлитов трубки Гриба, расположенной в Архангельской провинции (север Восточно-Европейского кратона). Ранее мегакристы из этой высокоалмазоносной трубки были описаны в работе (Kostrovitsky et al., 2004) и отнесены к высоко-Сг ассоциации, также было сделано предположение об их кристаллизации из протокимберлитового расплава.

Петрографическая характеристика мегакристовой породы. Изученный нами фрагмент мегакристовой породы (размером 3×4 см), отвечающий по минеральному составу ильменит-гранатовому клинопироксениту, имеет крупнозернистую неравномернозернистую гранобластовую, участками коронарную структуру. Он сложен хромдиопсидом (до 15 мм), гранатом (более 2 мм), ильменитом (около 10 мм) и флогопитом, а также серпентиновым агрегатом. Внешние зоны граната представлены срастаниями граната с хромдиопсидом и содержат включения ильменита. Гранат окружен каймами флогопита, который также встречается в виде совместных с кальцитом включений в хромдиопсиде. Пространство между зернами граната, хромдиопсида и ильменита выполнено серпентином, содержащим зерна барита, титанита и кальцита.

Слагающий сросток минеральный агрегат по структурным особенностям может быть разделен на три ассоциации. Ассоциация $Gar_1 + Cpx_1 + Ilm_1 + Phl_1$ (низко-Сг) слагает основную ткань породы, при этом Gar_1 , Cpx_1 и Ilm_1 образуют крупные зерна, а флогопит обрастает их, заполняя интерстиции. Gar_1 и Gar_2 сохраняется в виде доменов в крупных зернах,

замещенных ассоциацией $\text{Gar3}+\text{Cpx2}+\text{Ilm2}+\text{Ru}$ (высоко-Cr), которая формирует мелкозернистый агрегат, иногда симплектитового типа, развивающийся по Gar1 и Gar2 (высоко-Cr) как в форме зоны сплошной перекристаллизации от края к центру кристаллов, так и в виде короны, а также сети прожилков внутри зерен. При этом Gar1 и Gar2 сохраняются в виде реликтовых доменов преимущественно в центральных частях перекристаллизованных зерен (Gar1) и часто нескольких разобщенных доменов (Gar2). Наиболее внешняя часть зерен (кайма) Gar2 имеет более плотное строение. Таким образом, в строении зерен Gar2 различается реликтовый центральный домен с зональным строением, широкая промежуточная зона, сложенная агрегатом $\text{Gar3}+\text{Cpx2}+\text{Ilm2}+\text{Ru}$, и плотная кайма. Наконец, $\text{Carb}+\text{Phl2}$ присутствуют в виде жилок и включений в более ранних минералах. Особенности зерен гранатов сложного строения свидетельствуют о неравновесных соотношениях и имевших место процессах замещения и перекристаллизации при образовании мегакристовой породы.

Методика изучения составов минералов. Определение составов минералов выполнено методом EPMA, микроэлементный состав хромдиоксида и граната изучен методом SIMS. Определения изотопного состава кислорода были выполнены на установке фторирования с лазерным нагревом и газовым масс-спектрометре DELTA^{plus}, Finnigan.

Составы минералов. Все минералы изученного сростка имеют составы (как в отношении основных компонентов, так и элементов-примесей), типичные для мегакристов из кимберлитов. *Основные компоненты.* Ассоциация $\text{Gar1}+\text{Cpx1}+\text{Ilm1}+\text{Phl1}$ может быть отнесена к низкохромистым мегакристам. Gar1 при $\text{Mg}\# = 0.82-0.79$ обогащен Ti (TiO_2 от 1.34 до 3.24 вес. %), Na (Na_2O от 0.13 до 0.26 вес. %), Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ от 0.27 до 0.48) и резко обеднен хромом (Cr_2O_3 от 1.27 до 1.73 вес. %). Присутствующий в этой ассоциации Cpx1 ($\text{Mg}\# = 0.92-0.88$) содержит 0.41-1.01 вес. % Cr_2O_3 , 0.72-1.91 вес.% Al_2O_3 и 0.96-1.44 вес.% $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$.

Зерна Ilm1 гомогенны по составу, но иногда наблюдается увеличение содержания Mg и Cr (2.19-2.70 вес. % Cr_2O_3) в краевых частях кристаллов. Домены Gar2 по сравнению с Gar1 при близкой $\text{Mg}\#$ (0.81-0.78) отличаются высоко-Cr составом: Cr_2O_3 варьирует от 3.03 до 4.37 вес. %. Они также характеризуются повышенными содержаниями TiO_2 (от 1.34 до 2.30 вес. %) и умеренными Na_2O (0.11-0.13 вес. %) при $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в пределах 0.16-0.19. Согласно этим характеристикам Gar2 принадлежит к мегакристам высокохромистой ассоциации. Ассоциация $\text{Gar3}+\text{Cpx2}+\text{Ilm2}$ также отвечает высокохромистым мегакристам. Gar3 содержит 2.80-4.26 вес. % Cr_2O_3 при $\text{Mg}\# = 0.78-0.80$, содержания TiO_2 (0.58-1.71 вес. %), Na_2O (0.09 вес. %) и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0.12) близки к таковым в Gar2 . Cpx2 отличается от Cpx1 более высокими содержаниями Cr_2O_3 (1.06-1.63 вес. %), Al_2O_3 (2.53-3.45 вес. %) и $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (1.57-1.92 вес. %). Ilm2 , напротив, содержит меньше Cr_2O_3 (1.62-2.04 вес. %), чем Ilm1 .

Зональность в гранатах. Особенностью как низкохромистого Gar1 , так и высокохромистого Gar2 является хорошо выраженная зональность в распределении Mg, Fe, Cr и других компонентов. Зональность имеет преимущественно осцилляторный характер, с зонами различной ширины (5-50 мкм). Эти зоны могут быть конформны границам зерен (насколько можно судить по сохранившимся реликтовым доменам), но в большинстве случаев имеют диффузный, пятнистый характер, причем иногда можно проследить их связь с жилками, выполненными мелкозернистым агрегатом с Gar3 . В сохранившихся доменах низкохромистого Gar1 центральные части имеют $\text{Mg}\# = 0.79-0.80$, тогда, как в краевых частях $\text{Mg}\#$ несколько повышается до 0.80-0.82. В этом же направлении происходит уменьшение содержаний TiO_2 и Na_2O , падение отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, концентрация Cr_2O_3 ведет себя незакономерно. В доменах высокохромистого Gar2 центральные части имеют $\text{Mg}\# = 0.79-0.80$, в краевых частях $\text{Mg}\#$ варьирует от 0.78 до 0.81. При этом краевые части обогащаются Cr_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , в них возрастает $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Состав высокохромистого Gar3 из мелкозернистых агрегатов близок к центральным частям Gar2 .

Элементы-примеси. Распределение элементов-примесей в Gar1 и Gar2 весьма сходно и типично для гранатов мегакристовой ассоциации. Они обогащены слабо фракционированными средними-тяжелыми РЗЭ и резко деплетированы La и Ce. Как для высоко-Cr Gar2, так и для низко-Cr Gar1 на мультиэлементных диаграммах характерны отрицательные аномалии Sr и обогащение Zr и Hf, а также Nb относительно La. Распределение РЗЭ в Gar3 отличается обогащением легкими лантаноидами, в результате спектр приобретает синусоидальный характер, значение отношения La/Ybn повышается до 0.2-0.6 в отличие от типичного для мегакристов значения La/Ybn около 0.01, наблюдаемого в Gar1 и Gar2. Мультиэлементные спектры Gar3 в области «совместимых» элементов (Nd-Yb) совпадают со спектрами гранатов Gar1 и Gar2, но в области несовместимых элементов (от Rb до Sr) они сильно различаются за счет обогащения Gar3 этими элементами.

Клинопироксены также характеризуются сходным с мегакристовым распределением элементов-примесей. Мультиэлементные диаграммы Cpx имеют типичный «колокообразный» вид: в них наблюдается обогащенность в области La-Ti с характерной отрицательной аномалией Zr и умеренное деплетирование в области тяжелых РЗЭ. Обращают на себя внимание положительные аномалии Sr и K. Спектры РЗЭ характеризуются очень сильно фракционированным характером, с резким обогащением легкими РЗЭ относительно тяжелых лантаноидов.

Изотопный состав кислорода в мегакристах. Клинопироксены характеризуются значениями $\delta^{18}\text{O} = 5.31\text{-}5.56\text{ ‰}$, флогопит – 6.29 ‰ , ильмениты – $3.88\text{-}4.02\text{ ‰}$, а гранаты отличаются повышенными (по сравнению с характерными для мантийных минералов) значениями $\delta^{18}\text{O} = 5.85\text{-}6.92\text{ ‰}$. Такие значения $\delta^{18}\text{O}$ обычно наблюдаются в гранатах эцлогитовых парагенезисов из кимберлитов, для источника которых – субдуцированной океанической коры – предполагаются низко-Т изменения (Riches et al., 2010). Для гранатов эцлогитовых парагенезисов из трубки Гриба были получены значения $\delta^{18}\text{O}$ в интервале $4.05\text{-}5.64\text{ ‰}$ (Malkovets et al., 2008).

Оценки P-T параметров формирования мегакристов. Оценки условий образования мегакристовой ассоциации были выполнены с использованием двух подходов: геотермометра на основании содержаний Ni в гранате (Canil, 1999) и клинопироксенового геотермобарометра (Nimis, Taylor, 2000). Первый предполагает равновесное с оливином распределение Ni в гранате; поскольку в нашем случае оливин не сохранился, в расчетах было принято содержание Ni $2900\pm 360\text{ ppm}$, типичное для мантийных оливинов (Ryan et al., 1996); использовались содержания Ni в гранате (только в гомогенных частях доменов), полученные методом EPMA. Аналогичный расчет был выполнен и для мегакристов граната из трубки Гриба, составы которых приведены в работе (Kostrovitsky et al., 2004). Полученные значения температур лежат в интервале $1220\text{-}1598\text{ °K}$, первые отвечают мегакристам из (Kostrovitsky et al., 2004), вторые – нашему случаю. Рассчитанные с помощью геобарометра (Cr-in-Cpx, Nimis, Taylor, 2000) P для Cpx1 составили $60\text{-}62\text{ кбар}$ при $T = 1598\text{ °K}$ и $P = 40\text{-}56\text{ кбар}$ при $T = 1220\text{ °K}$. Геотермометр (enstatite-in-cpx, Nimis, Taylor, 2000) при расчете с учетом полученных давлений дает для Cpx1 интервал T в $1320\text{-}1361\text{ °K}$. Учитывая многочисленные допущения, принятые в расчетах, средние параметры формирования мегакристовой ассоциации можно с осторожностью оценить в P около 50 кбар и T около 1100 °C ; в таком случае эти параметры несколько выше средней геотермы архейских кратонов $41\pm 11\text{ mW/m}^2$ (Rudnick et al., 1998). Образование ламелей рутила в ильмените Ilm1 происходило при температурах не ниже $1000\text{-}1100\text{ °C}$ и фугитивности кислорода $\Delta\lg/\text{O}_2(\text{NNO}) = 3.7$ при давлении порядка 40 кбар (Голубкова и др., 2012).

Процессы диффузии и перекристаллизации. Как известно, зональное строение не характерно для минералов мегакристовой ассоциации; зональными бывают гранаты из деформированных перидотитов, приближающиеся по составу к мегакристам (Burgess and Harte, 2004). Редкие случаи зонального строения были описаны для гранатов из мегакристовых сростков кимберлитов Джерико, образовавшихся за счет метасоматической

переработки перидотитов (Korylova et al., 2009), а также в мегакристаллах из кимберлитов Файетт (Hunter, Taylor, 1984), образованных при смешении высоко- и низко-Cr протокимберлитовых магм.

Текстурно-структурные соотношения минеральных фаз в изученном фрагменте мегакристовой породы и гетерогенность их состава, проявленная в первую очередь в гранатах, свидетельствуют, что порода испытала метасоматические преобразования. Отчетливо выраженная зональность в гранатах (сохранность этой зональности свидетельствует, что окончательное формирование породы произошло незадолго до внедрения кимберлитов) имеет, на наш взгляд, различное происхождение. Распределение Mg и Cr в зональных кристаллах граната может быть ключом к пониманию природы зональности: в случае ростовой (магматической) зональности следует ожидать понижения концентраций Cr по мере снижения Mg#, тогда, как в случае диффузионной (реакционной) зональности возможны обратные соотношения (Hunter, Taylor, 1984). В доменах низко-Cr Gar1 наблюдается тенденция к снижению Cr/(Cr+Al) по мере уменьшения значений Mg#; в высоко-Cr доменах Gar2, напротив, отчетливо выражен рост Cr/(Cr+Al) при падении Mg#. Можно полагать, что в доменах Gar1 сохранилась реликтовая ростовая зональность, несколько нарушенная за счет взаимодействия с метасоматизирующим высоко-Cr агентом (расплавом, флюидом). Домены Gar2 представляют результат замещения этим агентом исходного Gar1. Изменения в ходе взаимодействия низко-Cr ассоциации с высоко-Cr метасоматизирующим агентом, природа которых не ясна (возможно, возрастание отношения порода/расплав или доли CO₂-флюида в составе агента?) привели к тому, что процессы диффузионного замещения сменились растворением и кристаллизацией высоко-Cr ассоциации Gar3+Crpx2+Ilm2.

Расплавы (флюиды), равновесные с мегакристаллами. Геохимический характер расплавов, которые могли быть в равновесии с Crx, был оценен путем расчета с использованием Kd для карбонатитовых (данные экспериментальных исследований Klemme et al., 1995; Vlundy, Dalton, 2000) и кимберлитовых (Fujimaki, Tatsumoto, 1984) расплавов. По сравнению с первичными кимберлитовыми расплавами трубки Джерико (Price et al., 2000) полученные составы расплавов отличаются наличием положительных Sr и K аномалий. Подобные аномалии отмечались в спектрах модельных расплавов, полученных для кимберлитов Дайвик (Agaño et al., 2009). Можно с осторожностью предположить, что расплавы, формировавшие мегакристаллы ранней ассоциации, характеризовались повышенной долей CO₂, и, возможно, K₂O (поскольку как Crx, так и модельные расплавы имеют положительную K аномалию).

Выводы. Изученный фрагмент мегакристовой породы из кимберлитов трубки Гриба содержит минералы как низкохромистой, так и высокохромистой ассоциаций, включающих зональные гранаты в сложных реакционных соотношениях. На основании проведенных исследований составов минералов можно сделать следующие предварительные предположения: 1) ранняя низко-Cr ассоциация была сформирована путем кристаллизации из сильно фракционированного протокимберлитового расплава с повышенной долей CO₂; 2) более поздняя высоко-Cr ассоциация формировалась метасоматическим путем за счет механизмов диффузии и перекристаллизации при взаимодействии с новой порцией кимберлитового расплава, ассимилировавшей большую долю перидотитового материала.

О ПЕРВОЙ НАХОДКЕ ТАУСОНИТА В АССОЦИИ С АЛМАЗОМ

Павлушин А.Д., Олейников О.Б.

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, г. Якутск,
e-mail: a.d.pavlushin@diamond.ysn.ru.*

Таусонит (SrTiO_3) весьма редкий минерал, синтезирован в 1953 г. Л. Меркером в качестве «кубического перовскита». Его природный аналог был открыт в 1971 г. группой российских геологов, возглавляемой Е.И. Воробьевым, в Мурунском щелочном массиве. Минерал назван в честь академика Льва Владимировича Таусона – основателя Сибирской геохимической школы. Основная часть первых монографических исследований таусонита выполнена его коллегами в Институте геохимии СО РАН и в Институте земной коры СО РАН [Воробьев и др., 1984, 1987]. Как новый минерал таусонит зарегистрирован IMA в 1982 году.

Нами приводятся первые результаты наблюдения таусонита, обнаруженного в числе комплекса минеральных фаз на поверхности кристалла алмаза (рис.), извлеченного из нижнетриасовых туффитов в нижнем течении р. Лена, правый приток р. Улахан-Алджархай (коллекция ОАО «Нижне-Ленское», Якутск). Более ранние находки таусонита в ассоциации с алмазом по литературным источникам нам неизвестны.

Химический состав таусонита и других ассоциирующихся с ним минералов на поверхности алмаза изучен на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480LV с энергодисперсионной приставкой INSA Energy 350 «Oxford Instruments» при ускоряющем напряжении 20 кВ (аналитик А.В. Попов ИГАБМ СО РАН).

Обнаруженное выделение таусонита размером 3 мкм прочно прикреплено к поверхности алмаза I разновидности, по Ю.Л. Орлову, в форме кривогранного додекаэдра уральского типа, что является морфологическим признаком его растворения в гипергенных условиях. Состав таусонита, определенный микрозондовым анализом приведен в таблице. Рассчитанная стехиометрическая формула таусонита (анализ № 3): $(\text{Sr}_{0.99} \text{Ca}_{0.01})_{1.00} \text{Ti}_{1.00} \text{O}_3$. Кроме основных элементов, в минерале присутствует незначительная примесь Са и Fe^{+3} свойственные также таусониту Мурунского щелочного массива.

Таблица
Результаты нормализованного микрозондового анализа таусонита (вес.%)

Анализ, №	CaO	TiO ₂	FeO	SrO	Сумма
1.	0.00	39.09	2.24	58.67	100.00
2.	0.00	41.54	0.00	58.46	100.00
3.	0.55	39.51	1.45	58.50	100.00

Наличие исключительно редкого минерала из группы перовскита, встречающегося в породах с дефицитом кремнезема в ассоциации с фазами калиевого полевого шпата, рутила и др. минералов, подчеркивает уникальность петрологических особенностей транспортера алмазов, сформировавшего туффитовые отложения.

Комплекс парагенетических ассоциаций минералов, наблюдавшийся на кристаллах алмаза, извлеченных из туффитов, залегающих в основании карнийского яруса нижнего триаса, свидетельствует, что накопление вулканогенных осадков происходило с последующей их аргиллитизацией в условиях морского режима [Граханов и др., 2010; Павлушин и др., 2010]. Эта ассоциация минералов четко укладывается в схему низкотемпературной гидратации при диагенезе морских вулканогенных осадков: алюмосиликаты калия → иллиты → смектиты → каолинит, монтмориллонит, а также сопутствующие им натровые и калиевые квасцы, карбонаты и галогениды. По геодинамическим условиям образования таусонит не может относиться к перечисленным

ассоциациям минералов. Наиболее вероятно генетическая связь таусонита с ассоциирующими на исследованном кристалле алмаза фазами TiO_2 (рутил?), SiO_2 (кварц?) и калиевым полевым шпатом. Кроме того, на других кристаллах алмаза, попутно извлеченных из карнийских отложений, генетически близкими могут быть: альбит, жадеит, металлический Al, интерметаллические соединения Fe-Cr, Fe-Al, Cu-Zn. Присутствие самородных элементов и интерметаллов в парагенетической связи с таусонитом подчеркивают авторы, описавшие его находку в триасовых металлоносных метаморфизованных морских осадках Сихотэ-Алиня [Перевозникова, Мирошниченко, 2009].

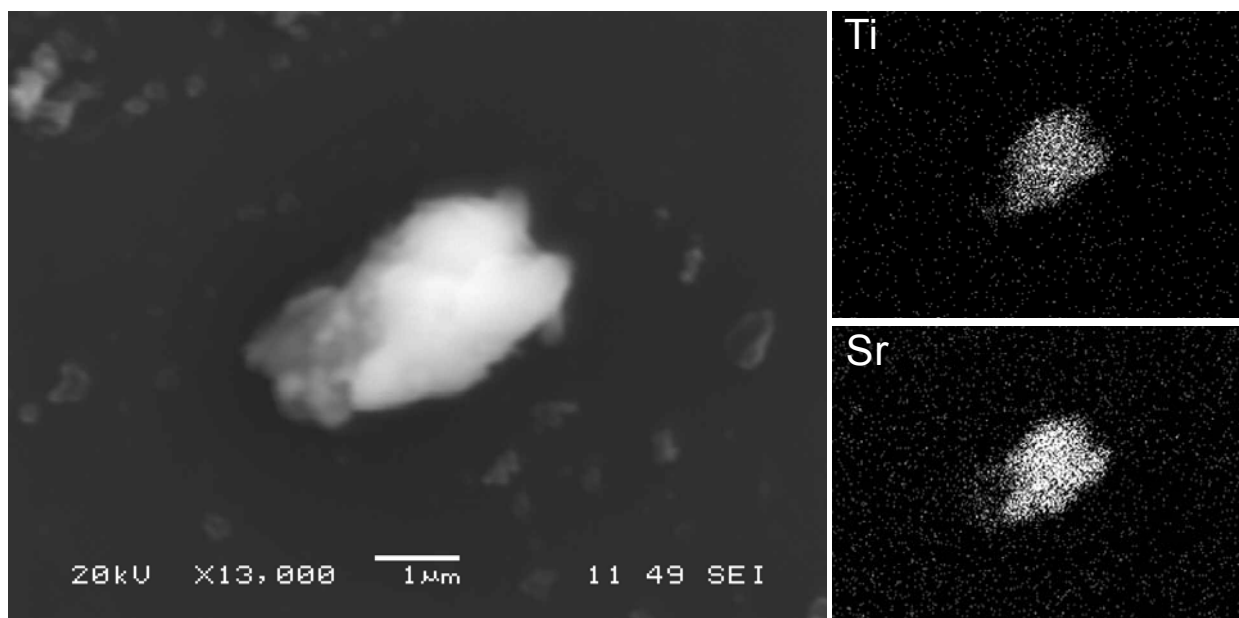


Рис. Выделение таусонита на растворенной поверхности алмаза на изображении BSE и в характеристическом излучении Ti и Sr электронного микроскопа.

Авторами открытия таусонита [Воробьев и др., 1987] определяющее значение условий образования придается калиевому химизму среды минералообразования, отмечается также высокая фугитивность кислорода, высокощелочной характер и насыщенность среды углекислотой, а также дефицит кремнезема. Однако, последний фактор можно поставить под сомнение в связи с обнаружением таусонита в тесной ассоциации с кварцем [Перевозникова, Мирошниченко, 2009] и экспериментальными данными подтверждающими сосуществование этих фаз, что находит подтверждение и в обнаруженной нами ассоциацией последнего с таусонитом. Неоспоримо значимым фактором образования также является высокая температура кристаллизации, которая на Мурунском массиве оценивается в пределах 900-1000°C [Воробьев и др. 1987], в то же время температура синтеза кристаллов таусонита составляет 2050°C.

Находка таусонита на резорбированной поверхности алмаза может косвенно свидетельствовать об условиях растворения алмазов уральского типа, распространенных в северных россыпях Якутии. Наиболее вероятно, что этот период соответствует уникальным условиям заключительных этапов формирования транспортера алмазов, отличных от сформировавших типичные кимберлиты Якутии. Особенности генезиса таусонита позволяют предположить, что одним из таких условий была насыщенность среды углекислотой. Последнее коррелирует с составом среды в экспериментах по получению кривогранных форм травления кристаллов алмаза в водно-карбонатных и водно-карбонатно-силикатных расплавах, в ходе которых были получены полные аналоги кристаллографических форм округлых додекаэдров, тетраэдров и октаэдров алмазов уральского типа

[Хохряков, Пальянов, 2000]. Основным условием образования таких форм кристаллов является наличие воды в реакционной к алмазу среде. Это обстоятельство можно отнести к наиболее характерным генетическим факторам. Особую важность оно приобретает в связи с тем, что по геологическим данным Е.И. Воробьева и др. [1987] насыщенность среды образования таусонита углекислотой и водой является благоприятными условиями его кристаллизации в метаморфическом процессе. Кроме того, этот экзотический минерал может служить индикатором щелочной среды магматического источника нового промышленного типа месторождений алмазов – алмазоносных туффинов.

Литература

Воробьев Е.И., Конев А.А., Малышонок Ю.В., Афолина Г.Г., Парадина Л.Ф. Таусонит (геологические условия образования и минеральные парагенезисы). Новосибирск. Наука, 1987. 143 с.

Воробьев Е.И., Конев А.А., Малышонок Ю.В. и др. Таусонит $SrTiO_3$ – новый минерал из группы перовскита // Записки Всесоюзного минерал. общества. 1984. №1. С. 86-89.

Граханов С.А., Смелов А.П., Егоров К.Н., Голубев Ю.К. Осадочно-вулканогенная природа основания карнийского яруса – источника алмазов северо-востока Сибирской платформы // Отечественная геология, 2010. №5. С. 3-12.

Олейников О.Б., Павлушин А.Д., Попов А.В. Постгенетические минералы и микростекла кристалла алмаза V разновидности из россыпного месторождения Холомолах и их генезис // Отечественная геология, 2007. №5. С. 77-82.

Павлушин А.Д., Граханов С.А., Смелов А.П. Парагенетические ассоциации минералов на поверхности кристаллов алмаза из отложений карнийского яруса северо-востока Сибирской платформы // Отечественная геология, 2010. №5. С. 45-50.

Перевозникова, Е. В., Мирошниченко Н.В. Таусонит и фтор-глиноземистый титанит в метаморфизованных металлоносных осадках триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. 2009. Т. 28, №3. С. 100-104.

Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н. Формы растворения кристаллов алмаза в расплаве $CaCO_3$ при давлении 7 ГПа // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 5. С. 705-711.

АДАКИТОВЫЙ, Mg# АНДЕЗИТОВЫЙ И NEB МАГМАТИЗМ ДЕСТРУКТИВНЫХ ГРАНИЦ ЛИТОСФЕРНЫХ ПЛИТ (ЦЕНТРАЛЬНАЯ КАМЧАТСКАЯ ДЕПРЕССИЯ)

**Перепелов¹ А.Б., Чашин² А.А., Павлова¹ Л.А., Цыпукова¹ С.С., Демонтерова³ Е.И.,
Плечов⁴ П.Ю., Щербаков⁴ В.Д., Ильина¹ Н.Н., Щербаков¹ Ю.Д.**

¹ *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: svetats@igc.irk.ru*

² *Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток,
e-mail: achashchin@mail.ru*

³ *Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: dem@crust.irk.ru*

⁴ *Московский государственный университет, геологический факультет, г. Москва,
e-mail: pavel@web.ru*

Впервые для островодужной системы Камчатки установлены проявления типичных по химизму адакитовых магм в ассоциации с примитивными Mg# андезитами и NEB как в целом для региона, так и в особенности для структуры южных флангов ЦКД (рис. 1, 2).

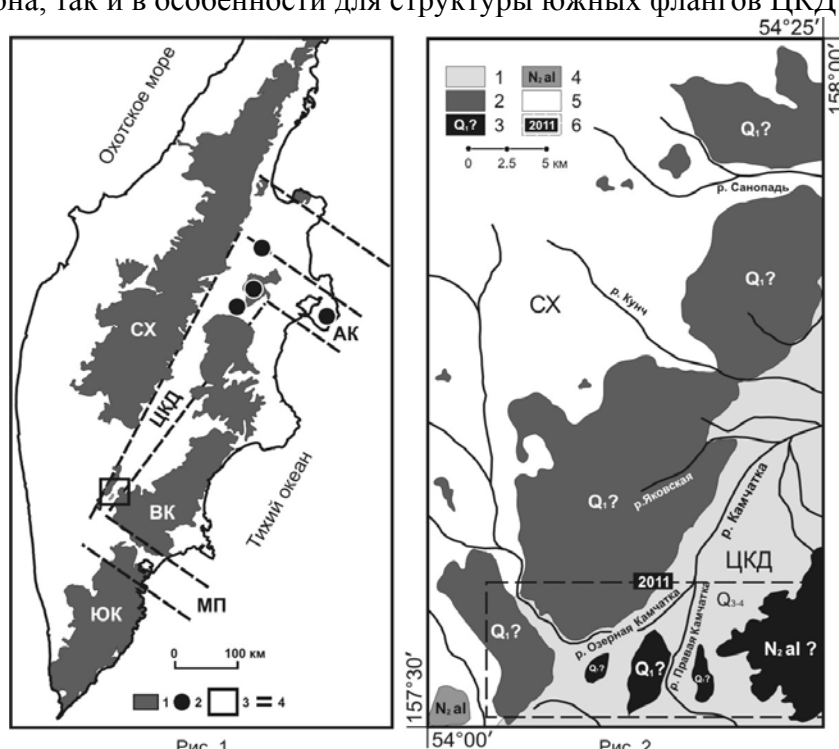


Рис. 1.

Рис. 2.

Рис. 1. Район развития магнезиального Mg# андезитового и NEB-адакитового вулканизма южного фланга Центральной Камчатской депрессии (ЦКД) на схеме вулканических поясов Камчатки.

1 – олигоцен-миоценовые (E₃-N₁) и плиоцен-четвертичные (N₂-Q) вулканические пояса Камчатки (СХ – Срединного хребта, ЮК – Южной Камчатки, ВК – Восточной Камчатки); 2 – Mg# андезиты северного сегмента ЦКД и структуры Алеутско-Камчатского сочленения (АК) (Волынец и др., 1997; 1998, 1999, 2000; Portnyagin et al., 2007); 3 – район развития Mg# андезитового и NEB-адакитового вулканизма южного фланга ЦКД; 4 – условные границы ЦКД, структуры Алеутско-Камчатского сочленения (АК) и Малко-Петропавловской зоны поперечных разломных дислокаций (МП).

Рис. 2. Плиоцен-четвертичные вулканические комплексы южного фланга ЦКД по данным Геологической карты СССР, масштаб 1:200 000, лист N-57-XIV (1974).

1 – аллювиальные, ледниковые и водно-ледниковые отложения (Q₂₋₄); 3 – лавовые плато базальтового, андезито-базальтового и андезитового состава (Q₁?); 3 – вулканические сооружения с породами Mg# андезитовой и NEB-адакитовой ассоциации (Q₁?) и с экструзиями Mg# дацитов (N_{2al}?); 4 – лаво-пирокластические образования алнейской серии (N_{2al}); 5 – вулканогенно-осадочные отложения, интрузивные тела и метаморфические комплексы Срединного хребта Камчатки (N₁-Mz), 6 – район геологических исследований по теме проекта, проведенных в 2011 году.

Исследованиями экструзивно-лавовых комплексов на южном фланге Центральной Камчатской депрессии определен порядок проявления магматических расплавов этой ассоциации. Первые вулканические извержения в этом районе связаны с проявлениями высокониобиевых базальтоидов, которые сменяются во времени проявлениями кремнекислых магматических расплавов адакитового и Mg# андезитового типа. В завершение процессов развития примитивного андезитоидного вулканизма в структурах проявляются магмы переходного типа, а именно вначале Mg# базальтовые, а затем и глиноземистые расплавы, формирующие лавовые комплексы мегаплагиофировых базальтов и андезито-базальтов с надсубдукционными «островодужными» геохимическими характеристиками. Проведена проверка прежних результатов и выполнены новые изотопные геохронологические исследования, которые доказывают, что время проявления NEB-адакитового вулканизма на южных флангах структуры относится к среднему плиоцену. Это дополняет выводы предшествующих исследований, которые соотносили время проявления примитивного вулканизма Камчатки только с этапами позднеплиоценового и четвертичного возрастных интервалов. Установлено, что породы изученной ассоциации характеризуются низкорациогенным изотопным составом Pb, что вводит ограничения при разработке моделей формирования и эволюции примитивных магм региона, не позволяющие предполагать сколь-либо значимое участие в процессах примитивного магмогенеза вещества надсубдукционной метасоматизированной мантии. Новыми геологическими исследованиями впервые установлены проявления вулканических комплексов пород с участием в их строении примитивных Mg# дацитов или высококремнистых (HAS) адакитов (рис. 3). Ранее этот геохимический тип первичных магм был обнаружен только лишь в виде прожилков в перидотитовых включениях или рассчитывался из трендов эволюции магниезиальных андезитоидных серий Камчатки.

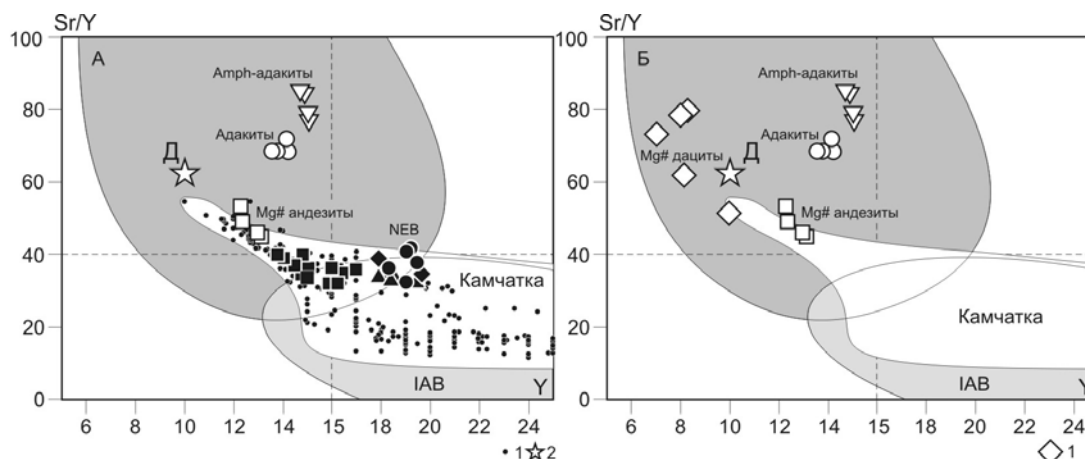


Рис. 3. Составы пород NEB-адакитовой и Mg# андезитовой ассоциаций южного фланга ЦКД на диаграмме Sr/Y-Y (ppm).

Поля составов пород по (Defant, Drummond, 1990): IAB – островодужные базальты и андезиты, А – адакиты. Камчатка – поле составов базальтов и андезитов IAB геохимического типа плиоцен-четвертичных вулканических поясов островодужной системы Камчатки (n=1033). Точки составов на диаграмме А: 1 – базальты и андезиты ЦКД (n=351), 2 – примитивный дацитовый компонент по [Portnygin et al., 2007]. Точки составов на диаграмме Б: 1 – примитивные Mg# дациты г. Оленья.

Полученные минералого-геохимические характеристики пород Mg# андезитовой и NEB-адакитовой ассоциации южных флангов Центральной Камчатской депрессии указывают на существование ряда первичных кремнекислых расплавов, образование которых должно быть объяснено в рамках единого петрогенетического процесса, но взаимодействие которых между собой существенно ограничено с формированием дискретного ряда составов. Проведенная компиляция томографических и геолого-структурных данных о строении литосферы и состояния подлитосферной мантии в структуре

ЦКД и Южной Камчатки показывает, что геодинамическим условием проявления Mg# андезитовых и NEB-адакитовых магм на южном фланге депрессии должно быть существование здесь в позднем миоцене и плиоцене структуры типа «slab-portal», ответственной за реализацию процессов деструкции субдуцированной океанической литосферы (рис. 4).

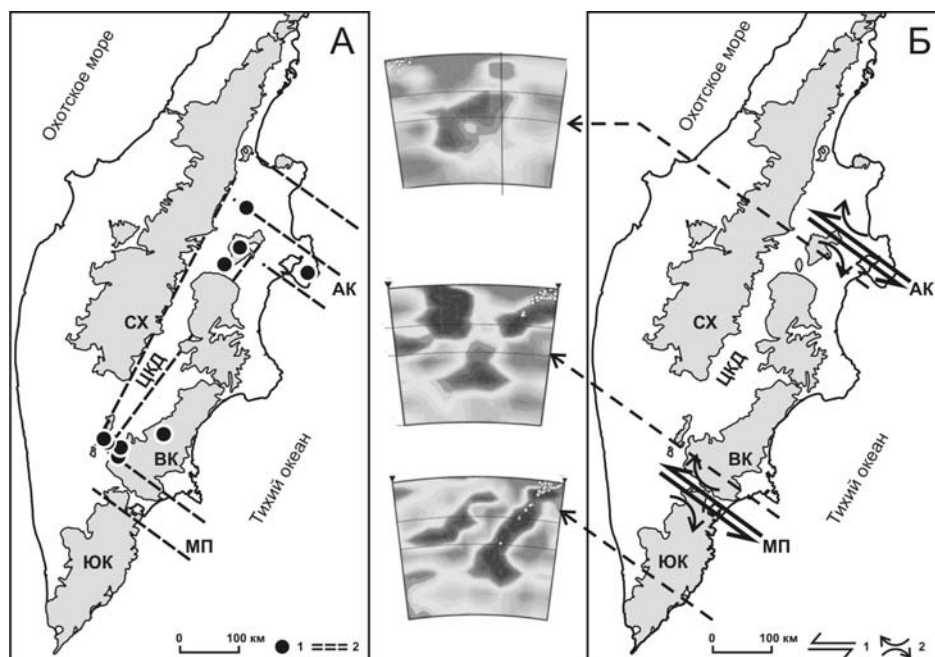


Рис. 4. Районы развития Mg# андезитового и NEB-адакитового вулканизма на схеме вулканических поясов Камчатки и схемы томографического моделирования.

(А): 1 – Mg# андезитовые и NEB-адакитовые вулканические комплексы Камчатки, 2 – условные границы Малко-Петропавловской зоны поперечных разломных дислокаций (МП), зоны Алеутско-Камчатского сочленения (АК) и Центральной Камчатской депрессии (ЦКД). (Б): 1 – условные проекции «slab-portal», 2 – маркеры возможного поступления примитивных магматических расплавов. Схемы томографического моделирования строения литосферы и подлитосферной мантии приведены по [Gorbatov et al., 2000]. Пунктирными стрелками показано положение разрезов томографических моделей.

В целом выделен крупный ареал развития Mg# андезитового и NEB-адакитового вулканизма на южном фланге Центральной Камчатской депрессии, что ранее отрицалось в рамках существующих геодинамических моделей развития островодужной системы. Полученные геологические, изотопно-геохимические и минералогические характеристики исследованных комплексов пород свидетельствуют об их уникальности не только в рамках островодужной системы Камчатки, но и других районов проявления подобных по химизму магм в Тихоокеанском подвижном поясе.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-01009_a и Интеграционного проекта СО РАН № 79.

Литература

- Defant M.J., Drummond M.S. Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere // Nature. 1990. V. 347. P. 662–665.
- Portnyagin M., Bindeman I., Hoernle K., Hauff F. Geochemistry of primitive lavas of the Central Kamchatka Depression: Magma Generation at the Edge of the Pacific Plate // Volcanism and Subduction: The Kamchatka Region // Geophysical Monograph. American Geophysical Union, Washington D.C. 2007. V. 172. P. 199-239.
- Gorbatov A., Widiyantoro S., Fukao Y., Gordeev E. Signature of remnant slabs in the North Pacific from P-wave tomography // Geophys. J. Int. 2000. V. 142. P. 27-36.

ФЛЮИДНЫЕ СРЕДЫ РАЗНЫХ ТИПОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАНИТОИДНЫХ ПОРОД

Перетяжко И.С.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: pgmigor@igc.irk.ru

Кристаллизация флюидонасыщенной гранитоидной магмы часто сопровождается дегазацией с выделением флюидных сред, что создает благоприятные условия для захвата растущими вкрапленниками минералов сингенетичных расплавных (РВ) и флюидных (ФВ) включений. Во ФВ обычно находятся водные или водно-углекислотные растворы хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов, иногда с высокими содержаниями F, В и других растворимых элементов. Интерпретация данных по термометрическим свойствам содержимого ФВ требует анализа *P-V-T-X* фазовых диаграмм растворов разных типов [Перетяжко, 2009]. Ниже представим краткий обзор свойств нескольких типов водно-солевых растворов, характерных для природных флюидных систем, а также гелеподобных флюидных сред, участвующих в процессах формирования гранитных пегматитов.

Свойства водных флюидов при повышенных температурах и давлениях определяются коэффициентами растворимости входящих в их состав соединений и отсутствием или наличием критических явлений в насыщенных растворах. По этому признаку водные системы делятся на два типа [Равич, 1974; Валяшко, 1990]. Для водных растворов первого типа характерно непрерывное увеличение растворимости компонента (NaCl, KCl, H₃BO₃, CaCl₂, NaOH, KOH, KF, LiCl, CsCl, CsOH, MgCl₂, RbOH и др.) с повышением температуры. Во втором (или P-Q) типе систем растворимость соединений (NaF, LiF, Na₂CO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄, Li₂SO₄ и др.) достигает минимальных значений в точке P (около критической точки воды), а вблизи и выше точки Q значительно повышается. Общую соленость растворов во ФВ принято рассчитывать по температуре плавления льда на эквивалентную концентрацию NaCl в системе NaCl–H₂O. Состав природных флюидов без газовых компонентов (CO₂, CH₄ и др.) также часто упрощается до систем первого типа (NaCl–H₂O, NaCl–KCl–H₂O, NaCl–KCl–CaCl₂+MgCl₂–H₂O, NaCl–H₃BO₃–H₂O). Свойства растворов P-Q типа обычно не учитываются при интерпретации термометрических данных по ФВ, хотя такие соли, как NaF, Na₂CO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄, участвуют во флюидно-магматических и гидротермальных процессах. Растворы воды с кварцем и многими силикатными минералами при повышенных температурах и давлениях также имеют свойства флюидных систем второго типа.

В растворах первого типа поверхность растворимости компонента в координатах *P-T-X* проходит по границе области существования насыщенного пара и кристаллической фазы этого компонента с областью жидко-паровой несмесимости. За пределами области несмесимости находится гомогенный флюид. Поверхность растворимости имеет максимум давления. Это связано с тем, что рост температуры приводит, с одной стороны, к возрастанию давления пара насыщенного раствора, а с другой – к увеличению концентрации компонента, вызывающему уменьшение давления. На каждой изоплете (изоконцентрате) раствора имеется критическая точка, в которой плотности жидкой и паровой фаз равны. С ростом концентрации компонента критические точки смещаются в область высоких температур и давлений, образуя критическую кривую, которая не пересекается с поверхностью растворимости. Если в магматических процессах участвует водный раствор первого типа, то в равновесии с расплавом может находиться как гомогенный флюид, так и жидко-паровая смесь двух флюидов. Включения, захваченные из гомогенного флюида, при *P-T* условиях за пределами области несмесимости, в зависимости от его плотности, при охлаждении до комнатной температуры содержат жидкий и газовый (паровой) растворы в разных объемных соотношениях. При нагревании такие ФВ гомогенизируются в жидкую или газовую фазу. Образованные в жидко-паровой области ФВ могут захватывать жидкий концентрированный раствор, низкоплотный пар с небольшим количеством растворенного компонента или жидко-паровую смесь двух растворов. Например, в жидких ФВ с раствором,

содержащим более 26.4 мас.% NaCl, при охлаждении кристаллизуется галит. До 800°C растворимость хлоридов Na, K, Ca, Mg в паровом флюиде не превышает предел насыщения для жидкого раствора при комнатной температуре и поэтому в газовых ФВ не должно быть кристаллов хлоридов. Наличие таких кристаллов в газовых ФВ однозначно указывает на гетерогенный захват жидко-паровой смеси в области несмесимости (комбинированный тип ФВ). При снижении температуры в сосуществующих газовых и жидких ФВ, захваченных в области несмесимости, значительно меняются содержания растворимого компонента в фазах жидкости и пара, их плотности и объемные соотношения. При охлаждении ФВ от температуры гомогенизации давление в газовых ФВ снижается медленнее, чем в жидких ФВ. Разница между этими давлениями (ΔP) возрастает, достигая максимума, а затем убывает, приближаясь к нулевым значениям. Так, в интервале 500-650°C величина ΔP для сосуществующих газовых и жидких ФВ с раствором NaCl в изотермических сечениях достигает 100-200 бар.

В водно-солевых системах второго типа растворимость соли снижается с повышением температуры, и поверхность растворимости пересекает критическую кривую в точках P и Q [Равич, 1974; Валяшко, 1990]. Минимальная концентрация соли в растворах достигается в точке P, вблизи критических параметров чистой воды (374.1°C, 221 бар). Ниже температуры точки P газ или пар (V), жидкость (L) и кристалл соли (S) могут находиться в равновесиях V-L, V-L-S, V-S и L-S. Между точками P и Q существует гомогенный флюид – ненасыщенный либо насыщенный в равновесии с кристаллом соли. Плотность флюида в этой области постепенно возрастает при изотермическом повышении давления. Граница между паровым и жидким состоянием флюида устанавливается условно по параметрам закритической экстраполяции кривой кипения или критической изохоры чистой воды. В соответствии с этим между точками P и Q в паровом флюиде могут захватываться газовые ФВ (гомогенизация в газ), а в жидком – жидкие ФВ (гомогенизация в жидкость). Характерной особенностью систем второго типа является значительное повышение растворяющей способности флюида в интервале температур между точками P и Q (вблизи точки Q) с ростом давления, что приводит к S-образному ходу изотерм растворимости соли в этой области. В большинстве изученных систем P-Q типа критическая кривая, идущая от критической точки воды, не является продолжением критической кривой, исходящей из критической точки соли. Вследствие этого метастабильные продолжения критических кривых от точек P и Q образуют на фазовой диаграмме метастабильную область расслаивания. Большинство изученных систем второго типа имеет такую область [Валяшко, 1990]. Метастабильное расслаивание может переходить в стабильное при наличии в системе дополнительных растворимых компонентов. При температурах выше точки Q и высоких давлениях в равновесии находятся две жидкости и кристалл соли (L_1-L_2 , L_1-L_2-S , L_1-S , L_2-S), а при низких давлениях – газ, жидкость и кристалл (V-L, V-L-S, V-S, L-S). Для жидкостей (L_1 или L_2) характерна очень высокая растворимость соли.

На основе анализа многочисленных экспериментальных данных было показано, что **гелеподобные обогащенные кремнеземом флюидные среды** формируются в широком диапазоне температур (250-800°C) и давлений (50-2500 бар) [Перетяжко, 2012]. Их образование связано с процессами полимеризации и гелирования растворенных форм кремнезема, глинозема и других компонентов в коллоидно-дисперсных флюидных средах. Силикагели могли быть минералообразующей средой, из которой формировались массивные обособления кварца в гранитных пегматитах, гранитах и существенно кварцевых пегматитовых телах – силикситах. Друзовые минеральные комплексы в миаролах и многие разновидности редкометальных комплексов в гранитных пегматитах магматической или флюидно-магматической кристаллизации с широкими вариациями минерального состава и часто невыдержанным соотношением минералов (турмалина, лепидолита, петалита или сподумена, иногда – поллукита, топаза, апатита, флюорита, танталониобатов и др.) также, предположительно, формировались при участии гелеподобных алюмосиликатных сред сложного состава.

Таким образом, при анализе условий кристаллизации пород разного генезиса необходимо учитывать не только *P-T-V-X* свойства флюидных сред, но также их агрегатное состояние. Рассмотрим несколько примеров, связанных с процессами формирования миароловых гранитных пегматитов и онгонитов.

Одним из наиболее характерных компонентов минералообразующих флюидов в процессах кристаллизации миароловых гранитных пегматитов является борная кислота, содержание которой достигает 27 мас.% при средних значениях 8-12 мас.% [Перетяжко и др., 2000]. Растворимость H_3BO_3 увеличивается с ростом температуры и ее водные растворы относят к первому типу флюидных систем. Если при *P-T* параметрах магматической кристаллизации пегматитов борнокислые флюиды попадают в область жидко-паровой несмесимости, то при одних и тех же условиях будут сосуществовать фазы жидкого (концентрированного в отношении H_3BO_3) и низкоплотного парового флюидов. Каждый из этих флюидов формировал обособленные пузыри в магме или пузыри, в которых захватывались смеси флюидных фаз (как в комбинированных ФВ). В процессе длительного взаимодействия в магматическом очаге флюидных пузырей и гранитоидного расплава могли также образоваться крупные обособления силикагелей сложного состава [Перетяжко, 2012]. После внедрения во вмещающие породы гетерогенной (как в отношении флюидных сред, так и расплавов) пегматитовой магмы на месте таких обособлений формировались миаролы, в которых кристаллизовались разнообразные друзовые минеральные комплексы. Выделяемый в ходе преобразования силикагелей флюид повышал флюидное давление в закрытом объеме миарол. Необходимо также учитывать вариации флюидного давления в миаролах по мере снижения температуры при длительной кристаллизации друзовых комплексов, если эти процессы протекали вблизи максимумов давления ненасыщенного пара борнокислых или других флюидов первого типа. В зависимости от содержания H_3BO_3 и других компонентов во флюидах, а также вариаций их плотности, давление в разных миаролах при одной температуре будет различаться на десятки-сотни бар.

Во многих минералах из околомароловых комплексов и миарол гранитных пегматитов встречаются ФВ с нерастворимыми при нагревании дочерними кристаллическими фазами, что свидетельствует о принадлежности растворов во включениях к системе *P-Q* типа. Наличие в пегматитовой магме крупных флюидных обособлений с разным объемным соотношением силикагелей сложного состава, борнокислых и других флюидов первого и *P-Q* типов объясняет многообразие миарол в гранитных пегматитах – от «пустых» с небольшим наполнением и ограниченным набором минералов до почти нацело заполненных минеральными комплексами. Условия минералообразования в миаролах (природных автоклавах) существенно различались по давлению, плотности и составу среды, поскольку в них находились разные флюидные среды. Большая разница флюидного давления (на десятки-сотни бар) в близко (десятки сантиметров, первые метры) расположенных друг от друга миаролах часто вызывает их вскрытие и приводит к дроблению кристаллосырья в друзовых минеральных комплексах [Миароловые пегматиты, 1999].

Экспериментальные данные [Перетяжко и др., 2010] позволяют предположить, что в природных флюидах с высокими концентрациями бора и фтора при условиях флюидно-магматической кристаллизации вероятны проявления жидкостной несмесимости с разделением флюида на существенно борную (первый тип) и фторную (*P-Q* тип) жидкости, а вблизи критической точки воды могут стабильно сосуществовать две жидкости и пар. В концентрированных *B-F*-содержащих флюидах при 800°C образуются силикатно-водно-солевые вязкие жидкие среды. По всей видимости, коллоидно-дисперсное состояние таких сред способствует экстрагированию из окружающего их флюида и/или расплава многих редких элементов. Преобразование таких сред при охлаждении в стеклоподобные массы или вязкие жидкости (гели, студни) и последующая их раскристаллизация будет сопровождаться выделением флюида (истинного раствора), обогащенного этими элементами. Водные флюиды с растворимыми *B-F*-содержащими комплексными соединениями и силикатно-водно-солевые коллоидно-дисперсные среды принимали активное участие в процессах

минералообразования миароловых гранитных пегматитов [Перетяжко и др., 2010; Перетяжко, 2012].

Другой пример связан с магматическими флюидами P-Q типа (NaF-содержащими), обнаруженными во ФВ в минералах онгонитов массива Ары-Булак, Восточное Забайкалье [Перетяжко, 2009; Перетяжко, Савина, 2010]. Наличие здесь во вкрапленниках кварца и топаза газовых ФВ с паровым раствором является признаком низкобарических условий кристаллизации пород. С учетом особенностей фазовой диаграммы системы второго типа (NaF–H₂O), а также данных термометрии ФВ и РВ, удалось оценить флюидное давление для температурного интервала кристаллизации онгонитового расплава (600–750°C), которое не превышало 400–800 бар. Оценки флюидного давления по системе первого типа (NaCl–H₂O) для этих же газовых ФВ дают почти в два раза более высокие и ошибочные величины флюидного давления.

Таким образом, для корректных оценок условий кристаллизации пород по данным изучения ФВ и РВ необходим детальный анализ *P-T-V-X* свойств флюидных сред разных типов. Необоснованное отнесение растворов P-Q типа, например, к хлоридной системе первого типа приводит к значительному завышению величины флюидного давления. Следует учитывать многокомпонентный состав водных систем, к которым относится большинство природных флюидов, возможные изменения температурного коэффициента растворимости компонентов в зависимости от их концентраций во флюидах и *T-P* условий. Яркий тому пример – описанное нами [Перетяжко, Савина, 2010] вскипание флюида в афировой зоне массива онгонитов Ары-Булак, вызванное сменой типа флюидной системы (переход к первому типу) за счет изменения ее состава в результате взаимодействия магматического флюида P-Q типа с остаточными расплавами, кристаллическими фазами и фторидно-кальциевым стеклом. При интерпретации данных по гранитоидным породам (гранитным пегматитам, редкометалльным гранитоидам, кислым вулканитам) необходимо также учитывать возможное образование в широком диапазоне *P-T* условий гелеподобных обогащенных кремнеземом флюидных сред коллоидной природы.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №08-05-00471 и №11-05-00841.

Литература

Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. – М.: Наука, 1990. – 270 с.

Миароловые пегматиты (Гранитные пегматиты. Т. 3) Загорский В.Е., Перетяжко И.С., Шмакин Б.М. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. 1999. – 488 с.

Перетяжко И.С. Включения магматических флюидов: *P-V-T-X* свойства водно-солевых растворов разных типов, петрологические следствия // Петрология. 2009. Т. 17. № 2. С. 197–221.

Перетяжко И.С. Миароловые гранитные пегматиты. Процессы образования минерализованных полостей, особенности минералогии, геохимии и внутреннего строения. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012. – 421 с.

Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е., Смирнов С.З. Борные кислоты в процессах пегматитового и гидротермального минералообразования: петрологические следствия открытия сассолина (H₃BO₃) во флюидных включениях // Петрология. 2000. Т. 8. № 3. С. 241–266.

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 10. С. 1423–1442.

Перетяжко И.С., Смирнов С.З., Котельников А.Р., Котельникова З.А. Экспериментальное изучение системы H₃BO₃–NaF–SiO₂–H₂O при 350–800°C и 1–2 кбар методом синтетических флюидных включений // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. №4. С. 450–472.

Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. – М.: Наука, 1974. – 150 с.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ГАББРО-СИЕНИТ-ГРАНИТНОЙ СЕРИИ ОШУРКОВСКОГО ПЛУТОНА

Рипп Г.С., Избродин И.А., Ласточкин Е.И., Дорошкевич А.Г., Рампилов М.О.

Геологический институт Сибирского отделения РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: ripp@gin.bscnet.ru

Ошурковский базитовый массив в связи с неординарностью петрохимических и геохимических особенностей в течение длительного времени привлекает внимание исследователей. Это пока единственный в Западном Забайкалье массив, связанный с позднемезозойским этапом. Все остальные проявления базитового магматизма представлены дайками и полями вулканитов. Несмотря на многочисленность исследований, которые базировались в основном на петрохимических методах, многие проблемы остаются нерешенными. К числу наиболее дискуссионных и недостаточно изученных вопросов на этом массиве относятся: 1) генетическая природа массива и апатитового оруденения, в том числе роль метасоматических процессов; 2) характер связи сиенитов с базитами; 3) природа карбонатной минерализации и 4) проблемы источников пород. Многие из перечисленных проблем возможно решить только с привлечением более «тонких» исследований. Для решения некоторых из них нами использованы геохимические и геохронологические, в том числе изотопные (Sr, O, C, S, Sm-Nd, водород и др.) методы исследований.

Изотопно-геохронологическим изучением (U-Pb, Ar-Ar, Rb-Sr) большей части магматических пород установлено в одном возрастном интервале с базитами образование кислых магматитов, что позволяет выделить здесь габбро-сиенит-гранитную ассоциацию, подобную бимодальным вулканическим сериям. Отчетливо фиксируется три этапа проявления магматизма – кислый (127-132 млн лет), базитовый (118-132 млн лет) и вновь кислый (112-121 млн лет). Геохронологическими исследованиями установлено также, что щелочно-полевошпатовые сиениты внедрились до габброидов (127-129 млн лет) и не могут считаться [Litvinovsky et al., 2002] продуктом завершающего этапа фракционной кристаллизации базитового расплава.

На месторождении присутствует 4 группы карбонатной минерализации – вкрапленность магматического кальцита в монцогаббро и лампрофирах, жилы карбонатитов, карбонатиты, подвергшиеся гидротермальным изменениям, и кальцит в ассоциации с хлоритом, эпидотом, кварцем, образовавшийся в результате зеленокаменного изменения базитов. Вся карбонатная минерализация имеет близкие значения Sr_1 свидетельствующие о их едином материнском источнике. В то же время они резко отличаются по составу кислорода и углерода. Отрицательные значения $\delta^{18}O$ в кальцитах из зеленокаменноизмененных базитов (рис. 1) указывают о вовлечении в гидротермальную систему вод вадозового происхождения. Кислород и углерод неизменных карбонатитов

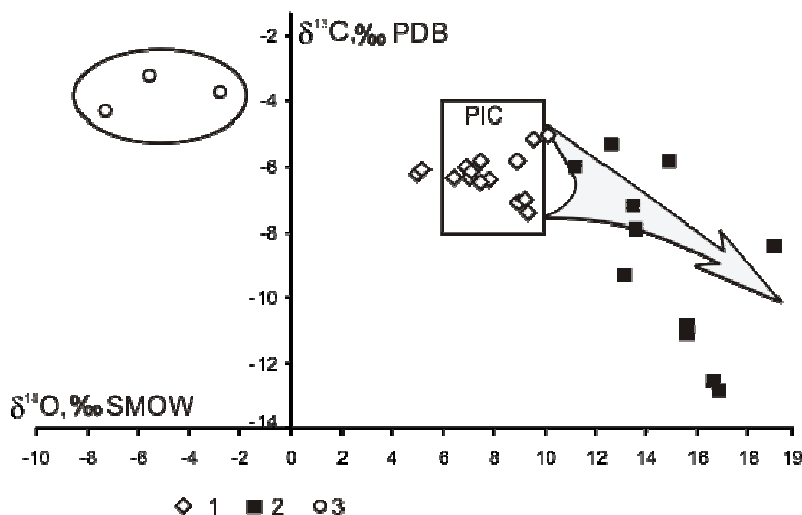


Рис. 1. Изотопные составы С и О в кальцитах из эндогенных карбонатных пород Ошурковского массива. 1 – неизменные поздними процессами карбонатиты; 2 – кальциты рекристаллизованных карбонатитов; 3 – кальциты из участков гидротермального (зеленокаменного) изменения габброидов. PIC – поле составов О и С магматических карбонатитов по [Taylor et al., 1967].

ложатся в квадрат PIS (рис. 1) характерный для карбонатов мантийного источника. Значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов, образовавшихся при изменении карбонатитов, свидетельствуют о привносе гидротерм, выделившихся по [Demeni et al., 2004] при дистилляции остаточного магматического очага.

В процессе формирования пород базитовой серии в результате фракционной кристаллизации происходило последовательное уменьшение концентраций P, Ti, Mg, Ca, увеличение содержаний щелочей и особенно калия. В пироксенах от ранних фаз к поздним увеличивалось содержание эгиринового минала, в амфиболах и биотите уменьшалась титанистость. В кислородсодержащих минералах от ранних фаз к поздним отмечается последовательное обогащение тяжелым кислородом (рис. 2), связанное с процессами фракционной кристаллизации. В этот эволюционный тренд не вписываются щелочно-полевошпатовые и биотитовые сиениты, а также кислые магматиты (граниты, гранитные пегматиты), что может быть интерпретировано как признак различия источников этих пород.

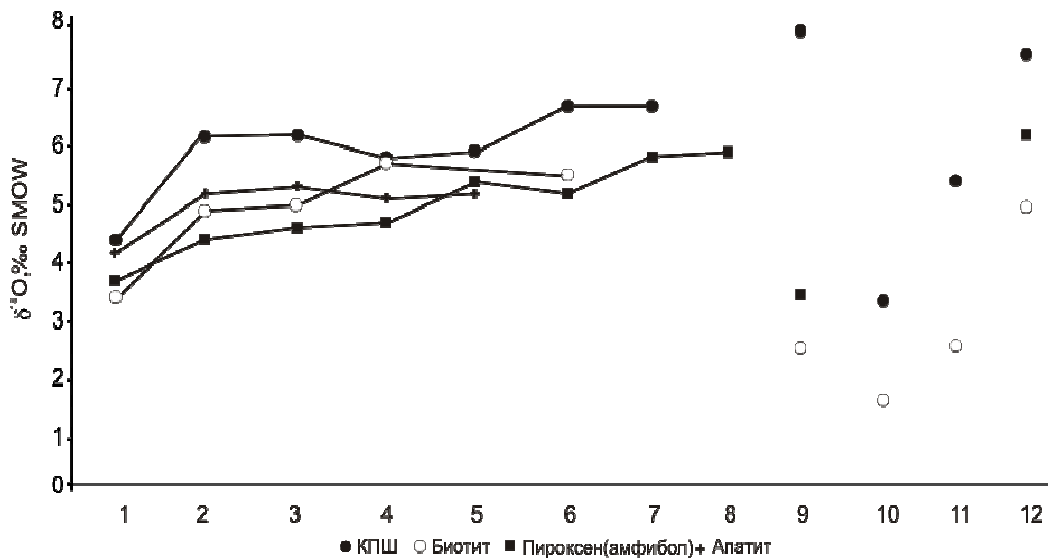


Рис. 2. Эволюция изотопного состава кислорода в минералах из пород Ошурковского плутона: 1 – габбро; 2 – габбро-сиенит; 3 – габбро-пегматит; 4 – поздне-магматическая фаза в габбро; 5 – шонкинит; 6 – карбонатит; 7 – пироксенсодержащий сиенитовый пегматит; 8 – монзонит; 9 – щелочно-полевошпатовый сиенит; 10 – биотитовый сиенит; 11 – аплит; 12 – пегматит гранитный. Отчетливо проявлен эволюционный тренд в базитовой серии от ранних к поздним и автономность кислых магматитов, биотитовых и щелочно-полевошпатовых сиенитов.

Для щелочно-полевошпатовых сиенитов это служит дополнительным основанием для сомнения об образовании их в результате фракционной кристаллизации. О разных источниках базитов и щелочно-полевошпатовых сиенитов свидетельствуют и результаты изотопных Sr и Nd исследований. Дистанцированность полей Nd-Sr характеристик (рис. 3) подчеркивают этот тезис. На диаграмме также достаточно определенно видна автономность полей кислых магматитов. Тренды эволюции содержаний стронция и его изотопного состава показывают, что источником их явилась лейкосома кристаллических сланцев и гнейсов в результате анатектического плавления.

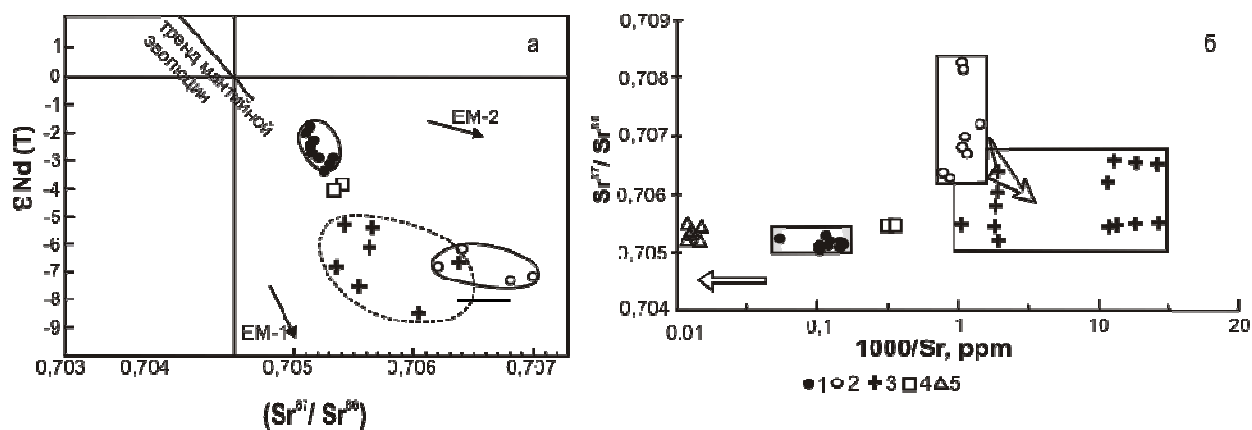


Рис. 3. Изотопная Nd-Sr характеристика пород на площади Ошурковского плутона (а) и тренды эволюции содержаний и изотопного состава стронция (б): 1 – базитовая серия; 2 – вмещающие гнейсы и кристаллические сланцы; 3 – граниты и гранитные пегматиты; 4 – щелочно-полевошпатовые сиениты; 5 – карбонатиты. Графики составлены с использованием данных из [Литвиновский и др., 2005]. На рисунках отчетливо видна автономность полей базитов, щелочно-полевошпатовых сиенитов и кислых магматитов.

В формировании пород и в том числе апатитового оруденения, многими исследователями предполагается большая роль метасоматических процессов [Андреев и др., 1972; Кузнецов, 1980; Смирнов, 1971]. Результаты изотопно-кислородного изучения минералов, слагающих породы базитовой серии (магнетит, биотит, апатит, титанит, пироксен, амфибол, полевые шпаты) указывают на существование изотопной равновесности в большинстве ассоциаций, что не характерно для метасоматических процессов. Изотопная равновесность подтверждается расчетами температур образования сосуществующих минералов по изотопно-кислородным термометрам, хорошо согласующимися с температурами, полученными по различным минеральным геотермометрам (амфиболовому, магнетит-ильменитовому, флогопит-apatитовому и др.).

Литература

- Андреев Г.В., Гордиенко И.В., Кузнецов А.Н., Кравченко А.И. Апатитоносные диориты Юго-Западного Забайкалья. – Улан-Удэ: Бур. кн. изд-во, 1972. – 157 с.
- Кузнецов А.Н. Минералогия и геохимия апатитоносных диоритов (Юго-Западное Забайкалье). – Новосибирск: Наука. СО РАН, 1980. – 103 с.
- Литвиновский Б.А., Ярмолюк В.В., Занвилевич А.Н., Шадаев М.Г., Никифоров А.В., Посохов В.Ф. Источники и условия формирования гранитных пегматитов Ошурковского щелочно-монзонитового массива, Забайкалье // Геохимия. 2005. № 12, С. 1251-1270.
- Смирнов Ф.Л. Ошурковское месторождение апатита // Советская геология. 1971. № 4. С. 79-90.
- Demény, A., Sitnikova, M.A., Karchevsky, P.I. Stable C and O isotope compositions of carbonatite complexes of the Kola Alkaline Province: phoscorite-carbonatite relationships and source compositions, in: Wall, F., Zaitsev, A.N. (Eds.), Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province. Mineralogical Society Series, London, 2004.10. P. 407-431.
- Litvinovsky B.A., Jahn B., Zanzilevich A.N., Shadaev M.G. Cristal fractionation in the petrogenesis of an alkali monzodiorite – sienite series: the Oshurkovo plutonic sheeted complex, Transbaikalia, Russia // Lithos. 2002. V. 64. P. 97-130.
- Taylor H.P., Frechen J., Degens E.T. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alno District, Sweden // Geochim et Cosmochim. Acta. 1967. V. 31. P. 407-430.

РАННЕМЕЗОЗОЙСКИЙ ГРАНИТОИДНЫЙ И РИОЛИТОВЫЙ МАГМАТИЗМ БУРЕЙНСКОГО ТЕРРЕЙНА ЦЕНТРАЛЬНО-АЗИАТСКОГО СКЛАДЧАТОГО ПОЯСА: ВОЗРАСТ И ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Сорокин¹ А.А., Кудряшов² Н.М.

¹*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск,
e-mail: sorokin@ascnet.ru*

²*Геологический институт КНЦ РАН, г. Анапты, e-mail: nik@geoksc.apatity.ru*

Буреинский (Туранский) террейн является наиболее крупной тектонической единицей в составе Бурея-Цзямусинского супертеррейна – одним из главных структурных элементов восточной части Центрально-Азиатского складчатого пояса.

Основной объем рассматриваемого террейна сложен палеозойскими и раннемезозойскими гранитоидами, очень скудно охарактеризованными геохронологическими данными. Наибольшим распространением пользуются преимущественно известково-щелочные гранитоиды, относимые к условно позднепалеозойскому тырмо-буреинскому комплексу. Однако на примере Нижнестойбинского, Талаканского, Усть-Диканского массивов показано, что последние имеют не позднепалеозойский, а раннемезозойский возраст (218-185 млн лет) [Сорокин, и др., 2010]. На ранний мезозой приходится также внедрение щелочных и субщелочных гранитоидов, относимых к алтаhtинскому и харинскому комплексам, а также проявление кислого вулканизма. В этой связи возникает проблема корреляции раннемезозойского магматизма разного состава и относимого к различным магматическим комплексам. Решение этой проблемы позволит оценить масштаб его проявления, а также будет способствовать разработке геодинамической модели его формирования.

По существующим представлениям [Мартынюк и др., 1990] к алтаhtинскому комплексу в пределах Буреинского террейна относят интрузии сиенитов, кварцевых сиенитов, кварцевых монцонитов, щелочных гранитов, субщелочных лейкогранитов, формирующих мелкие штокообразные массивы. Эти образования в центральной части террейна (бассейн р. Бурей) перекрыты покровами кислых вулканитов, среди которых преобладают риолиты, трахириолиты, дациты. В свою очередь кислые вулканиты прорваны субщелочными лейкогранитами и гранит-порфирами харинского комплекса.

В рамках проведенного нами исследования получены следующие геохронологические характеристики гранитоидов алтаhtинского и харинского комплексов, а также трахириолитов.

Возраст субщелочных лейкогранитов алтаhtинского комплекса оценен в 209 ± 1 млн лет (СКВО=0.006, вероятность конкордантности 0.94). Практически идентичный возраст имеют трахириолиты – 208 ± 1 млн лет (СКВО=0.031, вероятность конкордантности 0.86). Наиболее молодой возраст установлен для субщелочных лейкогранитов харинского комплекса – 199 ± 4 млн лет (СКВО=0.31).

Полученные датировки отвечают общему интервалу проявления раннемезозойского магматизма в пределах Буреинского террейна восточной части Центрально-Азиатского складчатого пояса – (218-185 млн лет) [Сорокин и др., 2010], который, в свою очередь, практически совпадает с интервалом раннемезозойского магматизма Монголо-Забайкальской области 233-188 млн лет [Ярмолюк и др., 2002; Коваленко и др., 2003а, 2003б; Воронцов и др., 2007; Берзина, Сотников, 2007]. Здесь же необходимо напомнить, что близкий возраст (224-219 млн лет) имеют и высокотемпературные структурно-метаморфические преобразования, связанные с образованием северной сутурной границы Солонкерской зоны [Козаков и др., 2004].

Полученные в рамках выполненного исследования данные, а также приведенные выше опубликованные материалы свидетельствуют о том, что раннемезозойский, преимущественно гранитоидный, магматизм, охватил весь ансамбль тектонических блоков

восточной части Центрально-Азиатского пояса, расположенных между Северо-Азиатским и Сино-Корейским кратонами. Мы полагаем, что наиболее вероятной геодинамической обстановкой, которая могла бы инициировать внедрение многочисленных интрузий раннемезозойских гранитоидов, а также проявление высокотемпературных структурно-метаморфических преобразований является коллизия указанных кратонов и расположенных между ними континентальных массивов (Аргунского, Буреинского, Цзямусинского и др.).

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проекты № 10-05-00172, № 07-05-00627), Программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН «Геодинамическая эволюция структурно-вещественных комплексов складчатых поясов Земли в Неогее» и Программ Президиума ДВО РАН (гранты № 12-1-0- ОНЗ 09, 12-II-СО-08-026).

Литература

Берзина А.П., Сотников В.И. Особенности формирования Cu-Mo-порфирового магматического центра Эрдэнэтуин-Обо (Северная Монголия) в области влияния пермотриасового плюма // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 2. С. 185-203.

Воронцов А.А., Ярмолук В.В., Лыхин Д.А., Дриль С.И., Татарников С.А., Сандимирова Г.П. Источники магматизма и геодинамика формирования раннемезозойской Северо-Монгольской–Западно-Забайкальской рифтовой зоны // Петрология. 2007. Т. 15. № 1. С. 37-60.

Коваленко В.И., Ярмолук В.В., Сальникова Е.Б., Будников С.В., Ковач В.П., Котов А.Б., Пономарчук В.А., Козлов В.Д., Владыкин Н.В. Источники магматических пород и происхождение раннемезозойского тектономагматического ареала Монголо-Забайкальской магматической области: 1. Геологическая характеристика и изотопная геохронология // Петрология. 2003а. Т. 11. № 2. С.164-178.

Коваленко В.И., Ярмолук В.В., Сальникова Е.Б., Будников С.В., Ковач В.П., Котов А.Б., Пономарчук В.А., Козлов В.Д., Владыкин Н.В., Ханчук А.И. Источники магматических пород и происхождение раннемезозойского тектономагматического ареала Монголо-Забайкальской магматической области: 2. Петрология и геохимия // Петрология. 2003б. Т. 11. № 3. С. 227-254.

Козаков И.К., Сальникова Е.Б., Диденко А.Н., Ковач В.П., Федосеенко А.М., Яковлева С.З. Возраст и геодинамическая обстановка формирования высокотемпературных метаморфических комплексов Южно-Монгольского пояса // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 4. С. 519-524.

Мартынюк М.В., Рямов С.А., Кондратьева В.А. Объяснительная записка к схеме корреляции магматических комплексов Хабаровского края и Амурской области. – Хабаровск, 1990. – 215 с.

Сорокин А.А., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Кудряшов Н.М., Анисимова И.В., Яковлева С.З., Федосеенко А.М. Гранитоиды тырмо-буреинского комплекса северной части Буреинско-Цзямусинского супертеррейна Центрально-Азиатского складчатого пояса: возраст и геодинамическая позиция // Геология и геофизика. 2010. Т.51. №5. С. 717-728.

Ярмолук В.В., Коваленко В.И., Сальникова Е.Б., Будников С.В., Ковач В.П., Котов А.Б., Пономарчук В.А. Тектоно-магматическая зональность, источники магматических пород и геодинамика раннемезозойской Монголо-Забайкальской области // Геотектоника. 2002. № 4. С. 42-63.

ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД БУРПАЛИНСКОГО МАССИВА (СЕВ. ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Сотникова И.А.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vlad@igc.irk.ru

Бурпалинский щелочной массив находится в 100 км к СВ от п. Нижнеангарск в пределах Сыннырского нагорья [Жидков, 1956]. Массив представляет собой интрузию центрального типа площадью около 250 км². Он сложен нефелиновыми сиенитами и пуласкитами, в приконтактовой части переходящими в кварцевые сиениты. Жильные породы представлены дайками шонкинитов, содалитовых сиенитов, лейкократовых гранофиоров, щелочных гранитов, многочисленных редкометалльных апатитовых сиенит-пегматитов и карбонатных пород (возможно карбонатитов). Пегматиты пересекаются крупной дайкой флюорит-апатитовых пород, которая в свою очередь сечется жильным аляскитовым гранитом. Возраст пород по цирконам (U-Pb метод) составляет: для сиенитов главной фазы 294 млн лет и для редкометалльных пегматитов 289 млн лет [Сотникова, 2009].

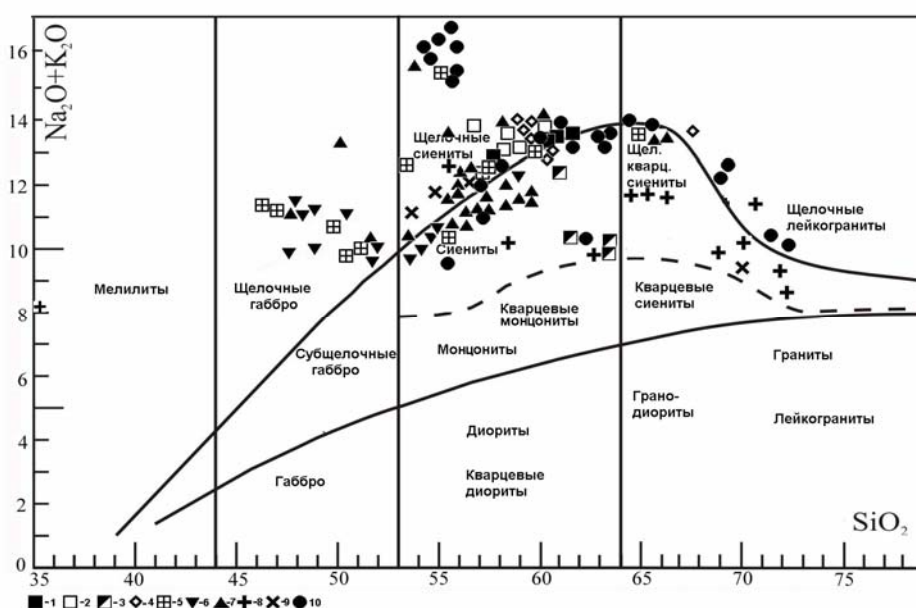


Рис. 1. Диаграмма SiO_2 - $[\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}]$ (в %) для магматических пород Бурпалинского массива.

Условные обозначения: 1 – пуласкиты, 2 – нефелиновые сиениты, 3 – кварцевые сиениты, 4 – мариуполиты, 5 – жильные нефелиновые сиениты, 6 – шонкиниты, 7 – редкометалльные пегматиты, 8 – граниты-аляскиты, 9 – фениты.

На диаграмме SiO_2 - $[\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}]$ (рис. 1) наблюдается единый тренд составов всех исследованных пород. Составы некоторых сиенит-пегматитов находятся за пределами линейного тренда из-за высоких концентраций Zr, Nb, TR, которые реализуются в виде редкометалльной минерализации.

Редкометалльная минерализация массива Бурпала очень разнообразна. Здесь найдено около 80 % Zr-силикатов, известных в природе [Владыкин, Miyazaki, 2001].

Микрозондовые исследования подтвердили наличие следующих минералов: **Zr-силикаты** – циркон, эвдиалит, ловенит, Ti-ловенит, велерит, бурпалит, сейдозерит, Са-сейдозерит, розенбушит, власовит, катаплеит, Са-катаплеит, эльпидит; **минералы Ti** – сфен, астрофиллит, рамзаит, Mn-нептунит, бафертисит, чевкинит, Mn-ильменит, пирофанит, Sr-перрьерит, ландауит, рутил, анатаз, брукит; **минералы TR** – лопарит, металопарит, бритолит, ринколит, меланоцерит, бастнезит, анкилит, монацит, TR-апатит; **минералы Nb** – пироклор, бетафит, лопарит; **другие редкие минералы** – лейкофан, гамбергит, торит, тайниолит, бревстерит, криолит и др.

На рис. 2 нанесены составы всех известных циркониевых минералов. По принадлежности минералов к определенным породам их можно разделить на три генетические группы. К *первой группе* относятся циркониевые минералы, не содержащие кремния в своем составе или содержащие его в незначительном количестве. Это минералы ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов. Ко *второй группе* относятся минералы, встречающиеся в нефелиновых и щелочных сиенитах. Отношение Si/(Na+K+Ca) в минералах этих пород не превышает 2:1. К *третьей группе* относятся минералы с повышенным отношением кремния к щелочам (эльпидит, армстронгит, согдианит и др.), которые встречаются в щелочных гранитах. Составы пород также попадают в одноименные группы.

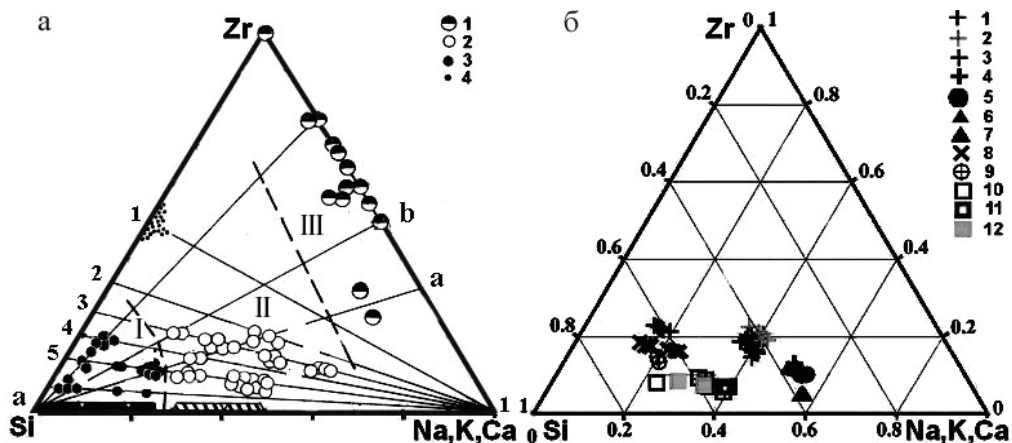


Рис. 2. Составы цирконосиликатов: **а** – минералы: 1 – ультраосновных щелочных пород, 2 – щелочных и нефелиновых сиенитов, 3 – щелочных гранитов, 4 – цирконы. (Владыкин 1983); **б** – цирконосиликаты: Бурпалинский массив: 1 – сейдозерит, 2 – ловенит, 3 – катаплеит, 4 – велерит, 8 – власовит, 9 – эльпидит, 10 – эвдиалит; 5 – гиортдалит (Норвегия); 6,7 – гетценит (о.Лос, Бразилия); 11,12 – эвдиалит (Норвегия, Бразилия).

При анализе диаграммы (рис. 2) можно сделать и некоторые общие выводы по систематике цирконосиликатов, структуры которых построены только из Si, Zr, (Na+K+Ca) (без дополнительных катионов Fe, Mg, Mn и тд). На этих линиях соотношение валентности циркония к суммарной валентности щелочных элементов и кальция равно 4:2. Поэтому для чисто Na-минералов соотношение количества Zr/Na равно 1:2, а Zr/Ca – 1:1. Отсюда составы Ca-цирконосиликатов ложатся на линию (а-б), а натриевые на линию (а-а). Составы минералов изоморфных кальциево-натриевых серий лежат на линиях (1-2), (1-3), (1-4) и ограничены линиями (а-а) и (а-б). Отношение Si/Zr по всей длине линий (1-1), (1-2), (1-3), (1-4) остается постоянным для каждой линии. Из анализа положений точек составов на этих линиях (1-2), (1-4) и др. подтверждается изоморфная схема замещения катионов и цирконосиликатов $2\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ вакансия, известная в группе эльпидита-армстронгита. По линиям (а-а) и (а-б) от точек составов одних минералов к другим происходит скачкообразное увеличение кремнекислородного радикала на величину SiO_2 . Получаем такой ряд радикалов с увеличением в нем содержания кремния: $[\text{SiO}_4] \rightarrow [\text{Si}_2\text{O}_7] \rightarrow [\text{Si}_3\text{O}_9] \rightarrow [\text{Si}_4\text{O}_{11}] \rightarrow [\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ и т.д. Отношение Si/Zr меняется в этом ряду: 1:2:3:4:6. Для цирконосиликатов содержания редких земель не превышает 1%, причем иттриевые земли обычно преобладают над цериевыми.

Среднее содержание TR в щелочных силикатных породах главных интрузивных фаз и дайковых щелочных породах Бурпалинского массива в два раза выше по сравнению с кларком в сиенитах. Наивысшее содержание суммы TR наблюдается в ранних дайках меланократовых шонкинитов, которые обнаружены за пределами массива в его западной части, и соответствует 3000-4000 ppm. Концентрации суммы TR в сиенитах главной фазы (нефелиновых, щелочных и кварцевых) равняются 500 ppm. Жильные мелкозернистые щелочные нефелиновые сиениты и так называемые мариуполиты по содержанию TR не отличаются от сиенитов главной фазы (450-500 ppm).

Для редкометалльных пегматитов Бурпалинского массива характерна большая дисперсия суммы TR, которая варьирует от 500 ppm до 36000 ppm, что можно объяснить высокой щелочностью пегматитов. Мы попытались разделить пегматитовые тела на различные типы по спектрам TR с учетом главных минералов-концентраторов TR. В результате получили 6 групп пегматитов, различающихся спектром TR.

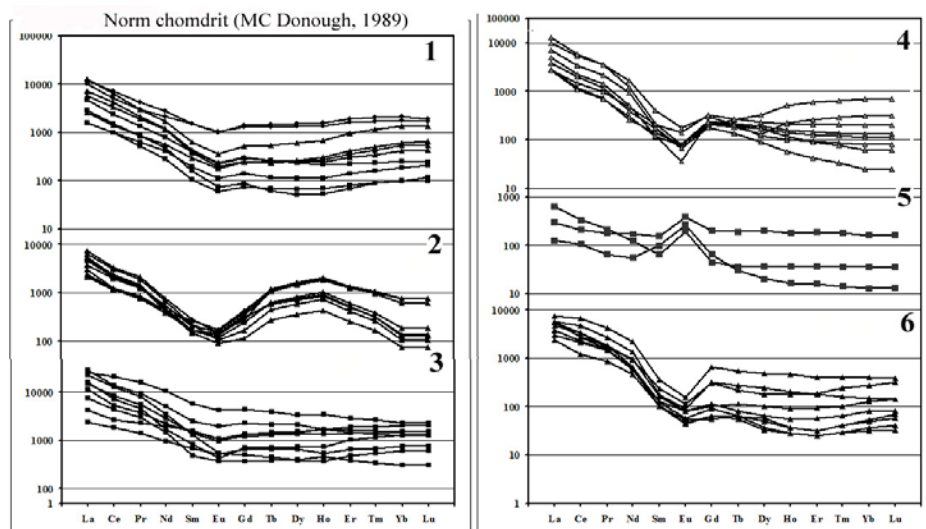


Рис. 3. Распределение РЗЭ в породах Бурпалинского массива: 1 – пегматиты с эвдиалитом, сейдозеритом и катаплеитом, 2 – пегматиты с астрофиллитом, 3 – пегматиты с ильменитом, 4 – пегматиты с лопаритом и ловенитом, 5 – альбитовые пегматиты, 6 – пегматиты с лопаритом и ильменитом.

На рис. 3 представлены спектры TR пегматитов. В пегматитах 1 группы концентраторами TR являются эвдиалит, сейдозерит и катаплеит. Для всех спектров TR пегматитов характерен малый наклон линий спектров и незначительное фракционирование Eu. Линии спектров начиная от Eu, имеют почти горизонтальный наклон с небольшим подъемом к конечным членам TR.

Для пегматитов 2-й группы характерны значительные содержания в них астрофиллита при переменных, незначительных концентрациях лопарита и цирконосиликатов. Суммарное содержание TR соизмеримо с пегматитами первой группы.

Пегматиты 3-й группы характеризуются значительными содержаниями мангано-ильменита. Кроме него встречаются лопарит и Zr-силикаты. Для спектров TR этих пегматитов характерен очень незначительный наклон спектра, при довольно высоких, по сравнению с другими пегматитами, содержаниях суммы TR. Фракционирование Eu в них почти полностью отсутствует, и линия спектра после Eu почти горизонтальна.

В пегматитах 4-й группы главным концентратором TR является лопарит и Zr-силикаты. Спектр характеризуется некоторой аномальностью Sm, который находится практически на одной линии с Eu.

Пегматиты 5 группы характеризуются лейкократовым, существенно альбитовым составом. Редкометалльные минералы в ней присутствуют в очень незначительных количествах, поэтому суммы TR низкие. В спектре TR этих пегматитов наблюдается резкое положительное фракционирование Eu, что связано с накоплением его в альбитовой составляющей пегматитов.

В пегматитах 6-й группы среди концентраторов преобладают лопарит и ильменит, иногда встречается пирохлор. Спектры TR похожи на спектры предыдущих групп пегматитов, но имеют свои особенности.

В целом, спектры TR в изученных ранних породах массива и пегматитах характеризуются большой общностью, что свидетельствует об их генетическом родстве.

Для спайдер-диаграммы магматических пород главных фаз Бурпалинского массива (рис. 3.1) характерен плавный и компактный спектр. Наблюдается следующая тенденция линий спектра пород массива. Наивысшее содержание элементов (верхняя часть графиков) характерна

для ранних пород – шонкинитов и нефелиновых сиенитов. Ниже этих линий располагаются спектры жильных гранитов Бурпалинского массива. Линии пород главной фазы – пуласкитов и кварцевых сиенитов имеют следующие тенденции: в начале спектра они располагаются между линиями нефелиновых сиенитов и гранитов, а начиная с Tb, линия пуласкитов располагается ниже линии гранитов. В общем плане линии всех пород интрузивной части Бурпалинского массива располагаются довольно компактно, что подтверждает их генетическую общность.

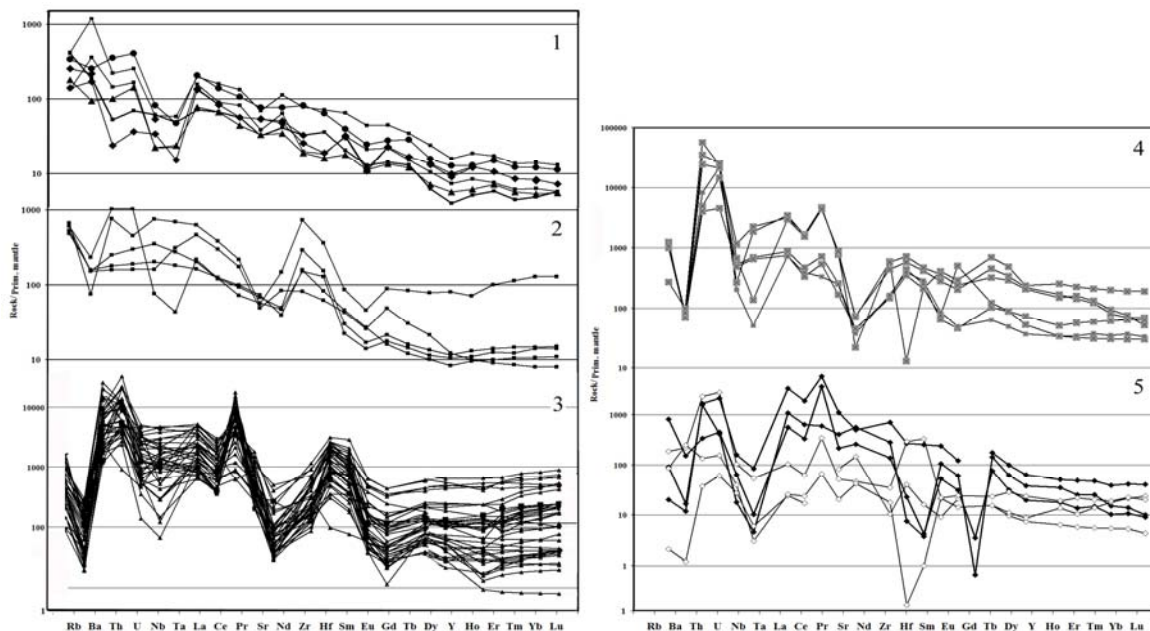


Рис. 4. Спайдер-диаграмма пород Бурпалинского массива: 1 – шонкиниты, нефелиновые сиениты, пуласкиты, кварцевые сиениты, мариуполит; 2 – мариуполиты, 3 – пегматиты, 4 – фениты, 5 – апатит-флюоритовые породы и карбонатиты.

Спайдер-спектры жильных агпаитовых сиенитов – мариуполитов довольно резко отличаются от спектров интрузивных пород главной фазы (рис. 4.2).

Большая аналитическая выборка содержаний TR для всех разновидностей пегматитов представлена на спайдер-диаграммах (рис. 4.3). Несмотря на сильное различие минеральных парагенезисов редкометалльных минералов в отдельных телах пегматитов для них характерен очень компактный тренд линий этих элементов с одинаковыми положительными и отрицательными аномалиями. Спайдер-диаграмма апатит-флюоритовых пород и карбонатитов показан на рис. 4.5. Их спектр в некоторых частях похож на спектр пегматитов. Для карбонатитов массива характерны те же особенности, что и для апатит-флюоритовых пород, что обусловлено отличием состава породообразующих минералов пегматитов и флюорит-апатитовых пород. В пегматитах – это силикатные минералы, а в апатит-флюоритовых породах – это фосфатные фторидные и карбонатные минералы.

Минерагенический спектр редкометалльных минералов Бурпалинского массива очень индивидуален и отличается от многих редкометалльных массивов. Геохимические особенности подтверждают разнообразие минеральных парагенезисов – концентраторов этих редких элементов.

Литература

Владыкин Н.В., Miyazaki T. Уникальный массив щелочных пород – Бурпала // Щелочной магматизм земли, ГЕОХИ РАН, М, 2001, с.73- 75.

Жидков А.Я. Щелочные интрузии Сынныр и Бурпала Северного Прибайкалья // Автореф. дис. канд... геол. наук, Л., 1956, 21с.

Сотникова И.А. Минералого-геохимические особенности редкометалльных щелочных пород Северного Прибайкалья // Автореф. канд. дисс., Иркутск, 2009, 23 с.

РУДООБРАЗУЮЩИЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЛЮМАЗИТОВЫХ ГРАНИТОВ: ВОЛЬФРАМ

Сырицо¹ Л.Ф., Абушкевич² В.С., Баданина¹ Е.В., Волкова¹ Е.В.

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, e-mail:
liudmila_syritso@mail.ru

²Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург, e-mail:
vik2211@gmail.com

Одной из важнейших задач фундаментальной геологической науки на современном этапе является выявление источников рудного вещества, оценка условий и механизмов его концентрации. В этом отношении исключительно благоприятный материал для исследования представляют собой редкометалльные граниты (РГ), характеризующиеся накоплением широкого спектра редких элементов – Li, Rb, Cs, Ta, Nb, W, Sn, Be и, что немаловажно, зональным строением массивов, которое позволяет проследить закономерности их распределения и поведения в пространстве и времени. Успехи в области экспериментальных исследований флюидонасыщенных гранитоидных систем возродили интерес к проблеме формирования массивов Li-F гранитов и связанных с ними процессов рудообразования. Результаты этих исследований, а также изучение непосредственно минералообразующих сред (расплавные и флюидные включения) показали, что процесс фракционирования является не единственным механизмом концентрации редких элементов, ему сопутствуют явления жидкостной несмесимости, способствующие отделению редких элементов с водно-солевыми субстанциями, и последующее их перераспределение в режиме послемагматического метасоматоза [Баданина и др., 2010].

Изучение характера распределения и поведения указанных редких элементов в рядах дифференциатов РГ показывает различные пути их концентрации. Так, в накоплении тантала и ниобия задействованы многие механизмы, в том числе кристаллизационное фракционирование, отделение с натрово-алюмофторидной субстанцией, метасоматическое перераспределение за счет автолизии породообразующих минералов. Литий концентрируется как внутри массивов РГ, так и в ареале экзоконтакта в виде надкупольных метасоматитов, что позволяет предполагать определенную роль эманационной дифференциации.

Характер связи вольфрамового оруденения с гранитоидным магматизмом – старая дискуссионная проблема, в решении которой принимали участие выдающиеся исследователи вольфрамового оруденения В.Ф. Барабанов, Г.Ф. Иванова, Ф.Г. Рейф. Поведение вольфрама (и олова) в массивах РГ изучено фрагментарно. В массивах РГ с низкой концентрацией Li и F вольфрам накапливается в экстремальных количествах, процесс этот рассматривается как постмагматический метасоматический. Сколь либо существенного накопления вольфрама в Li-F гранитах не установлено, тем не менее, для надкупольных зон этих массивов типично проявление вольфрамовой минерализации, нередко в промышленных масштабах, что позволяет рассматривать массивы в качестве материнских для вольфрама. Кроме того, общеизвестно, что ареалы выходов массивов РГ, как правило, сопровождаются кварц-вольфрамит-касситеритовыми жилами. Во всех случаях характер связи вольфрамового оруденения непосредственно с массивами РГ остается проблематичным.

Для решения этих вопросов актуальными являются следующие положения, которые рассматриваются нами на примере Восточного Забайкалья:

- характер распределения вольфрама в габбро-гранитных сериях, завершающихся образованием плюмазитовых редкометалльных гранитов (ПРГ);
- закономерности распределения вольфрама в породах и расплавах рядов дифференциатов кукульбейского рудоносного комплекса;
- теоретические предпосылки генетической связи вольфрамового оруденения с РГ;

– возрастные соотношения формирования гранитов и кристаллизации вольфрамита в массиве и за его пределами.

В пределах интрузивных комплексов, также, как и в возрастных рядах комплексов, слагающих специфические габбро-гранитные серии, завершающиеся образованием ПРГ, прослеживается выдержанная тенденция накопления вольфрама, синхронная с возрастанием кремнекислотности пород. Потенциально рудоносными на вольфрам являются наиболее поздние и наиболее кремнекислые лейкогранит-аласкитовые ассоциации (кукульбейский и шумиловский комплексы в Забайкалье, вознесенский – в Приморье, рудогорский – в Рудных Горах Чехии). Наименее измененные биотитовые граниты этих ассоциаций по петрохимическому и редкоэлементному составам практически идентичны и соответствуют по классификации Л.В. Таусона [1977] одному и тому же геохимическому типу – ПРГ, различаясь, тем не менее, направленностью внутрикамерной дифференциации и металлогенической специализацией.

Для изучения контрастного развития процессов дифференциации и характера поведения в них вольфрама особого внимания заслуживают малые штоки-сателлиты в пределах, так называемых, полиформационных интрузивов, формирующиеся в рамках одного возрастного интервала и различающиеся по геохимической специализации. Так, характер распределения вольфрама в породах и расплавах дифференцированных разрезов сателлитов Хангилайского интрузива Орловском массиве Li-F гранитов с танталовым оруденением и Спокойнинском массиве «стандартных» гранитов с вольфрамовым оруденением свидетельствует о различных механизмах концентрации редких элементов. В процессе дифференциации Li-F расплава содержание вольфрама в породе увеличивается от 5.6 до 14.2 ppm, в то время, как в расплаве накопление вольфрама более ощутимо: от 3.67 ppm в расплаве биотитовых гранитов и 8.21 ppm в расплаве мусковитовых гранитов Хангилайского массива до 61.84 ppm в амазонитовых гранитах Орловского массива. В породах апикальной части массива (эндо-экзогрейзен) происходит инверсия в распределении вольфрама между расплавом и породой: содержание вольфрама в расплаве резко падает до 0.556 ppm вольфрама, в то время, как в породе концентрация вольфрама достигает промышленных значений – Ферберитовое месторождение. Приведенные данные свидетельствуют о высоком потенциале вольфрама Орловской магматической камеры и вероятности его выноса во вмещающие породы. В гранитах «стандартного типа» содержание вольфрама в расплаве остается стабильно низким – до 7.71 ppm вольфрама, в то время, как в породе достигает ураганных содержаний. синхронно с проявлением процессов альбитизации и грейзенизации.

Обобщение результатов экспериментальных исследований с синтетическими системами, расчетных данных по растворимости вольфрамита в силикатных системах [Граменицкий и др., 2005; Linnen, Cuneu, 2006] и непосредственная оценка уровней концентрации вольфрама в регомогенизированных стеклах расплавных включений изучаемых объектов показывает, что в Li-F гранитах уровень насыщения расплава вольфрамитом не достигается. Поведение вольфрама оценивалось [Баданина, 2008] на основе расчета произведения растворимости гюбнеритового члена вольфрамитового твердого раствора – $K_{sp} = [MnO] \cdot [WO_3]$. В изученных гранитоидных системах значение произведения растворимости вольфрамита попадают в область значительно более низких величин $\log K_{sp}$ моль²/кг² по сравнению с синтетическими гаплогранитными расплавами и изменяются в пределах от -5 до -7.5 моль²/кг². Вариации содержаний вольфрама в расплаве находятся в интервале 0.84-15.9 ppm. Таким образом, невозможность кристаллизации вольфрамита на магматическом этапе и в то же время накопление вольфрама в расплаве в процессе фракционирования создают в Li-F гранитах предпосылки для выноса вольфрама за пределы магматической камеры.

На основе изотопно-геохимических исследований (Rb-Sr и Sm-Nd изотопные системы) пород, породообразующих минералов и непосредственно вольфрамитов вольфрамовых месторождений Забайкалья установлено [Abushkevich et al., 2010], что на изучаемых

месторождениях наблюдаются различные возрастные соотношения между оловянно-вольфрамовой минерализацией и вмещающими ее гранитами. Так, возраст кристаллизации вольфрамитов в Спокойнинском массиве составляет 139.8 ± 1.3 Ma, в то время, как формирование массива соответствует 144.5 ± 1.4 Ma (рис. 1а, б).

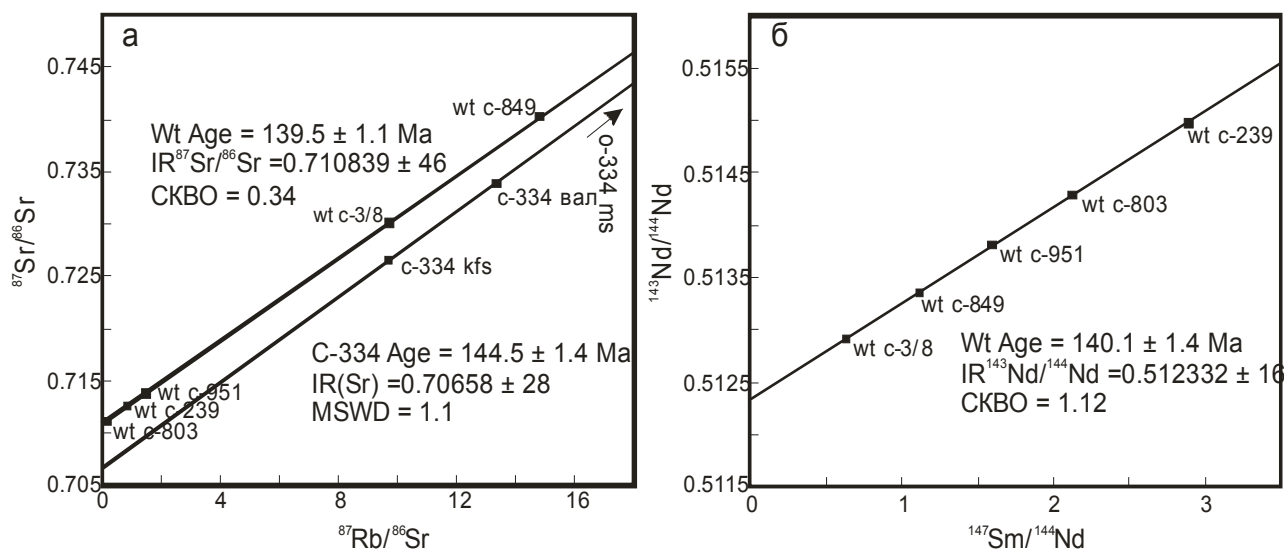


Рис. 1. (а) Диаграмма в координатах $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для минералов и валовой пробы породы гранитов Спокойнинского массива (проба С-334) и вольфрамитов из кварцевых жил, грейзенов, пегматоидов в пределах массива (пробы С-239, С-803, С-951, С-849, С-3/8). (б) Диаграмма в координатах $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ для вольфрамитов из кварцевых жил Спокойнинского массива.

Таким образом, между формированием массива и кристаллизацией вольфрамитов установлен временной разрыв порядка 2.5 млн лет. Можно предположить, что этот интервал соответствует длительности перехода от магматического этапа к гидротермальному, и этот факт подтверждает метасоматическую природу вольфрамитов в ПРГ «стандартного типа». Возраст формирования кварц-вольфрамитовых жил дальнего ареала – месторождения Увальное, Приваловское, Локермановское – 144 ± 2.1 млн лет практически совпадает с возрастом формирования Спокойнинского массива, то есть на 2.5 млн лет раньше кварц-вольфрамитовых жил материнского массива. Такой интервал позволяет предполагать образование кварц-вольфрамитовых жил в массиве и за его пределами на разных этапах формирования гидротермальной системы Хангилайского интрузива. Возраст рудной минерализации (Wt, Kas) в амазонитсодержащих дайках Li-F гранитов Орловки (Wt (139.5 ± 2.1 Ma), Kas (138.5 ± 1.6 Ma)) (рис. 2) и в фельзит-порфирах Шерловой Горы (Wt (142.4 ± 1.5 Ma), Kas (141.1 ± 1.5 Ma)) практически совпадает со временем становления материнских гранитов (139.9 ± 1.9 Ma и 141.4 ± 1.8 Ma, соответственно).

Установленные различия в изотопных характеристиках Sr и Nd между материнскими гранитами Спокойнинского ($\epsilon\text{Nd}(144) = -3.4$), Орловского ($\epsilon\text{Nd}(140) = -1.7$) и Шерловгорского ($\epsilon\text{Nd}(141) = -0.3$) массивов и связанной с ними рудной минерализации (Wt: $\epsilon\text{Nd}(T)$ от -1.9 до +2.1; Kas $\epsilon\text{Nd}(T)$ от +0.9 до +3.2) указывают на участие ювенильной составляющей при формировании рудного вещества. Таким образом, есть основание предполагать, что вероятным механизмом рудообразования может служить ремобилизация рудного вещества из кристаллизующегося магматического очага (?) под действием флюида с существенно мантийными характеристиками.

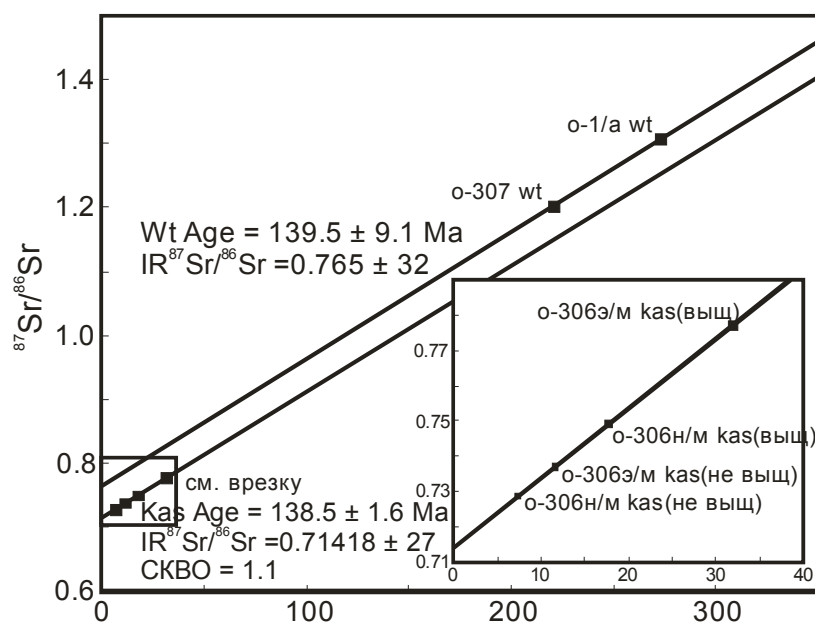


Рис. 2. Диаграмма в координатах $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для вольфрамита (wt) и касситерита (kas) из амазонитсодержащих даек Орловского массива.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 08-05-00766, № 09-05-01222, № 12-05-00926).

Литература

Баданина Е.В. Первые данные о содержании вольфрама в высокоспециализированных гранитоидных расплавах по данным изучения расплавных включений в кварце. // Вопросы геохимии и типоморфизм минералов. СПбГУ. 2008. Вып. 6. С. 42-49.

Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В., Томас Р., Трамболл Р.Б. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2010. Т. 18. № 2. С. 1-29.

Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И., Девятова В. Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. – М.: ГЕОС, 2005. – 186 с.

Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М: Наука, 1977. – 279 с.

Abushkevich V.S., Badanina E.V., Syritso L.F. Wolframite and cassiterite: age of forming and isotope characteristics Sr and Nd. The 20-th general meeting of the International Mineralogical Association. 21-27 August 2010. Budapest, Hungary. P. 419.

Linnen R. L., Cuney M. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta–Nb–W–Sn–Zr–Hf mineralization. // Rare-element geochemistry and mineral deposits / Ed. by R.L. Linnen. Montreal: Geological association of Canada Short course notes, 2006. V. 18. P. 45-68.

ГЕОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС «ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ» МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАЛТИЙСКОГО ШИТА

Терехов Е.Н., Щербакова Т.Ф.

Геологический институт РАН, г. Москва, e-mail: tereh@ilran.ru

Высокоглиноземистые магматические породы основного и кислого состава считаются весьма определенными индикаторами субдукционных и коллизионных геодинамических обстановок, то есть в динамическом смысле зон сжатия. Возрастание содержаний Al_2O_3 в них, по сравнению с нормальными породами такой основности, редко превышает первые десятки процентов, но огромные объёмы этих пород безусловно, требуют дополнительного привноса глинозема, механизмы поступления которого остаются не вполне ясными. В метаморфических породах, которым посвящено данное сообщение несколько другая ситуация: одна группа пород, которые известны как высокоглиноземистые разности по содержанию Al_2O_3 вообще не отличимы от ассоциирующих с ними гнейсов, а другие наоборот обогащены Al_2O_3 в несколько раз.

В геологической литературе, посвященной описанию строения и состава беломорской и кольской серий, а также лапландского комплекса восточной части Балтийского щита, широко используются термины: «высокоглиноземистые гнейсы», «глиноземистые гранулиты» или просто «высокоглиноземистые породы». В большинстве случаев своему названию эти образования обязаны присутствию в их составе таких минералов, как кианит, гранат, силлиманит, кордиерит, ставролит, которые содержат глинозем в количестве от 25 до 60%. Благодаря наличию этих легко диагностируемых минералов данные породы хорошо выделяются в обнажениях и традиционно интерпретируются как метаосадочные породы, которые в рамках «геосинклиальной парадигмы» рассматривались как метаморфизованные коры выветривания, а в «плиттектонической» чаще всего как граувакки акреционных призм.

Характерной структурной особенностью «высокоглиноземистых» пород является то, что они в большинстве случаев слагают синформные структуры, иногда достаточно пологие, что позволяет многим исследователям, особенно не вникая в детали их генезиса, считать их протоосадочными породами, наследующими исходные бассейны осадконакопления [Головенко, 1977]

Наиболее известными породами этой группы являются кианитсодержащие разности, которые ранее часто по их характерному буроватому цвету назывались «ржавыми» гнейсами. Долгое время они являлись главным поисковым признаком на слюдяные пегматиты, но после того, как мусковит потерял своё промышленное значение, интерес к этим гнейсам заметно упал. На самом деле «ржавые» гнейсы кианит-гранат-биотитового состава являются полосчатыми мигматитами по массивным породам гранодиоритового состава, так называемым «сухарям». «Сухари» представляют собой биотитовые гнейсы с содержаниями $Al_2O_3 = 15-16\%$, то есть они не являются высокоглиноземистыми породами в обычном понимании. Для них характерны аномально высокие содержания Cr, Ni, Co = 500, 250, 150 ppm, соответственно. Для объяснения подобных концентраций Cr, Ni, Co предполагается, что эти породы образовались в результате осадочного процесса при размыве и смешении раннеархейских пород: коматиитов, базальтов и гранитов [Ручьев, 1997]. Однако, содержания РЗЭ, а именно достаточно высокие La/Yb отношения в «сухарях» противоречат этой модели [Щербакова, Терехов, 2004]. В то же время, составы некоторых типов эндербитов восточной части Балтийского щита наиболее полно соответствуют породам типа «сухари», хотя вопрос о гранулитовом метаморфизме «сухарей» – исходных пород для кианитсодержащих разностей остаётся открытым, но очевидно, что изначально это были более массивные породы. Геологические наблюдения указывают на то, что разнообразные по виду и структуре полосчатые кианитсодержащие породы развиваются по массивным разностям гранодиоритового состава («сухарям») [Зарубин, 1969]. При этом количество новообразованного кианита не пропорционально содержаниям Al_2O_3 в породе.

Появление кианита обуславливает повышенную пластичность пород – очень важную для реализации процессов тектонического течения. Поэтому мы предполагаем, что протолитами «сухарей» являлись породы гранодиоритовой серии, которые могли быть комагматами архейских андезитов, а метаморфическая полосчатость в большинстве случаев является мигматитовой и отображает тектоническое поле напряжений (например нисходящий конвекционный поток), но никак не контуры осадочного бассейна.

Подобная схема эволюции намечается и для кислых гранулитов Лапландского пояса (кондалитов), но здесь главными глиноземистыми минералами являются силлиманит, гранат и кордиерит. На наш взгляд кислые (глиноземистые) гранулиты образовались за счет более основных и массивных пород. Ярко выраженная полосчатость в этих породах является тектонической, при этом кондолиты начинают формироваться в условиях гранулитовой фации, а завершают свою эволюцию в низах амфиболитовой, на уровне появления хрупких деформаций. Поэтому на заключительных этапах формирования этих пород, на плоскостях метаморфической полосчатости образуются зеркала скольжения. По мере своей эволюции породы становятся крупно-гигантозернистыми, а количество граната и кордиерита резко увеличивается, соответственно увеличиваются и концентрации Al_2O_3 , при укрупнении зернистости пород заметно уменьшается концентрация РЗЭ с возрастанием положительной Eu аномалии. Синхронно с появлением большого количества кордиерита появляются зоны послонного окварцевания, которые трактуются большинством исследователей, как метаосадочные породы. Характерной чертой кислых гранулитов является присутствие графита, слагающего тонкие послонные обособления, причем в последние годы его появление стало связываться с метасоматическими процессами [Воинова и др., 2006], а не с первично-осадочными. Изучение изотопии углерода в CO_2 , который содержится в кордиеритах кислых гранулитов в большом объеме, показало, что углерод в них является необычайно тяжелым и близок к углероду из карбонатитов и кимберлитов, что позволяет считать эти полосчатые породы (высокоглиноземистые гранулиты) своеобразными каналами дегазации мантии [Armbruster et al., 1982].

Одним из важнейших минералов, определяющих «лицо» высокоглиноземистых пород является гранат. Причем ранний гранат появляется в породе до появления кианита или силлиманита и продолжает расти и перекристаллизовываться уже после их появления и даже исчезновения (гранат-слюдистые сланцы развитые по кианитовым гнейсам, и гигантозернистые гранат-хлоритовые разности по гранатовым амфиболитам Беломорья). За редким исключением гранат развит практически во всех основных породах Лапландско-Беломорского пояса. Но термин высокоглиноземистые породы только иногда применяется для некоторых разностей основных гранулитов, хотя анортозиты, действительно являющиеся высокоглиноземистыми породами, так не называются. Появление граната в большинстве случаев мы связываем с регрессивным этапом эволюции метаморфических образований этого пояса, то есть со стадией экзумаии. Причем его появление нельзя объяснить какими-то особенностями состава исходных пород, хотя состав его связан с их составом. Так, среди полосчатых амфиболитов беломорской серии встречаются гранатовые и безгранатовые породы, не различимые по макро- и микроэлементному составу [Щербакова, 1988]. То же самое наблюдается и для дупироксеновых гранулитов и их разностей с гранатом. Только участки с аномально большим количеством граната, а это небольшие жилы- или будиноподобные тела гранатитов, по составу отличаются от основной массы. Помимо четкой ориентировки зон гранатизации вдоль метаморфической полосчатости, иногда отмечаются участки более сложной конфигурации, напоминающие срезы в обнажениях косої слоистости, или гранатизация наследует форму магматических или метасоматических даек. Причем в громадном большинстве случаев гранат всегда более поздний, чем исходные минералы. Проблема появления граната в породах обычно обсуждается только в связи с изучением эклогитов и в этом случае большинством исследователей предполагается, что появление граната так или иначе связывается с необычным по интенсивности флюидным режимом, который и предопределяет его формирование. Поэтому с определенной степенью

достоверности можно констатировать, что количество в породе граната прямо пропорционально объёму флюидов, проходящих через породу. На общем фоне гранатов с характерным спектром РЗЭ, в которых проявлен Eu минимум, обращают на себя внимание гранаты, которые имеют положительную Eu аномалию [Скублов, Терехов, 2009]. Подобные гранаты встречаются среди достаточно редких пород с оливином и пироксенами, известными в литературе как пиклогиты (Терехов и др., 2011). В отличие от других гранатсодержащих пород Лапландско-Беломорского пояса данные породы слагают ксенолиты или отторженцы нижней коры или верхней мантии, тогда, как основная масса гранатов образовалась на стадии эксгумации глубинных образований в обстановке регионального растяжения и соответственно повышенного теплового потока и присутствия флюидов.

Действительно высокоглиноземистыми породами с содержаниями Al_2O_3 более 25% являются плагиоклазиты и анортозиты, природа которых остаётся весьма дискуссионной. Если жилы плагиоклазитов, имеющие постепенные переходы к плагиомигматитовой неосоме относительно уверенно, трактуются как метасоматические образования, то в отношении анортозитов Лапландского пояса, кристаллизация которых происходила при давлениях превышающих 10 кбар [Фонарев, 2004], возникает много вопросов о их генезисе и решаются, они весьма неоднозначно. Единственное, что не вызывает споров, – это приуроченность анортозитов и плагиоклазитов к крупнейшей тектонической границе, разделяющей лапландский и беломорский метаморфические комплексы.

Однозначно высокоглиноземистыми метаморфическими породами (часть их рассматривается как руда на глиноземное сырьё) являются разнообразные кианит-ставролит-гранатовые сланцы Кейв и других районов, приуроченные к региональным тектоническим зонам, разделяющим выходы гранито-гнейсового фундамента с фрагментами гранулитов с гранит-зеленокаменными областями. Везде в этих структурах отмечается развитие глиноземистых минералов по исходному протолиту с достоверными реликтами вулканогенно-осадочного генезиса. Другая часть метасоматических пород, обогащенных глиноземом, представлена корундсодержащими образования Лапландско-Беломорского пояса, их формирование происходило в глубинных условиях и ознаменовало собой начало эксгумации нижнекоровых образований [Терехов, 2007].

Помимо характерного структурного положения «высокоглиноземистых» гнейсов и гранулитов, приуроченных к синформным структурам и сланцам – к вертикальным тектоническим зонам, те и другие обладают такой общей чертой, как широкое развитие птигматитовых складок или плейчатости. Ещё недавно необычайно сложный характер подобных структур в «высокоглиноземистых» породах рассматривался как результат многократной складчатости исходных осадочных пород, однако сейчас становится очевидным, что это не так, и сам факт визуальной сложной складчатости ещё не является доказательством многоэтапности деформаций [Горяинов, Иванюк, 2001].

Формирование действительно высокоглиноземистых пород и образований, в которых присутствуют высокоглиноземистые минералы, но по составу они не высокоглиноземистые, вероятно являются результатом единого процесса – динамической перекристаллизацией на фоне флюидного потока, который контролируется тектоническим режимом растяжения. При этом формирование высокоглиноземистых минералов: кианита, граната, силлиманита в породах без существенного изменения их химического состава является начальным этапом эволюции системы, в которой глинозем посредством растворения этих минералов впоследствии становится подвижным и предопределяет формирование «настоящих» высокоглиноземистых метасоматитов и магматических пород.

Таким образом, изучение глубинных зон земной коры, какой можно считать докембрийские образования Балтийского щита, позволяет с некоторой долей условности моделировать ситуацию генезиса высокоглиноземистых магматических пород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОНЗ №10.

Литература

- Воинова О.А., Астафьев Б.Ю., Воинов А.С. Роль метасоматоза при формировании полезных ископаемых в докембрии Балтийского щита // Руды и металлы. 2006 №6. С. 16-25.
- Головенко В.К. Высокоглиноземистые формации докембрия. – Л.: Недра. 1977. – 267 с.
- Горяинов П.М., Иванюк Г.Ю. Самоорганизация минеральных систем. Синергетические принципы геологических исследований. – М.: ГЕОС. 2001. – 312 с.
- Зарубин В.В. Особенности вмещающей среды и закономерности размещения пегматитовых жил месторождения Тэдино (Северная Карелия) // Тр. ВСЕГЕИ. 1969. Т. 147. Вып.2. С. 58-70.
- Ручьев А.М. О протолите гнейсов чупинской свиты (беломорский комплекс) // В кн.: Геология, петрография и геохимия докембрийских образований Карелии. – Петрозаводск. 1997. С. 3-7.
- Скублов С.Г., Терехов Е.Н. Высокобарные гранулиты Кандалакшского массива: геохимия минералов и условия метаморфизма // Доклады академии наук. 2009. Т.425. № 3. С.384-390.
- Терехов Е.Н. Особенности распределения РЗЭ в корундсодержащих и других метасоматитах периода подъёма к поверхности метаморфических пород Беломорского пояса (Балтийский щит) // Геохимия. 2007. № 4. С. 411-428.
- Терехов Е.Н., Ефремова Л.Б. Эволюция содержаний РЗЭ в породах восточной части Балтийского щита как отражение геодинамических обстановок // Геохимия. 2005. № 11. С. 1161-1174.
- Фонарев В.И. Метаморфическая эволюция Колвицкого анортозитового массива (Лапландско-Колвицкий гранулитовый пояс Балтийский щит) // Доклады академии наук. 2004. Т.395. №3. С.397-402.
- Щербакова Т.Ф. Амфиболиты Беломорского комплекса и их гранитизация. – М.: Наука, 1988. – 149 с.
- Щербакова Т.Ф., Терехов Е.Н. Геохимическая характеристика глиноземистых плагиогнейсов: к вопросу о происхождении кианитсодержащих пород Беломорского пояса // Геохимия. 2004. № 6. С. 611-631.
- Armbruster Th., Schreyer W., Hoefs J. Very High CO₂ Cordierite from Norwegian Lap-land: Mineralogy, Petrology and Carbon Isotopes // Contr. Mineral. P. 1982. V. 81.P. 262-267.

ПОЗДНЕПАЛЕОЗОЙСКИЕ ГРАНИТОИДЫ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ: ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ, ИСТОЧНИКИ МАГМ, ГЕОДИНАМИКА

Цыганков А.А.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: tsygan@gin.bscnet.ru

Позднепалеозойская гранитоидная провинция Западного Забайкалья представляет собой одну из немногих на Земле областей, где разные по составу гранитоиды формировались одновременно в течение нескольких десятков миллионов лет. Более того, гранитоидный магматизм сопровождался, а возможно и инициировался, мантийным мафическим магматизмом повышенной и высокой щелочности.

В последние 10-15 лет в регионе выполнен большой объем изотопно-геохронологических исследований, охватывающий как собственно гранитоиды, так и породы базитового и щелочного ряда. Некоторым промежуточным итогом этих исследований стало признание того, что основной объем гранитоидов региона, включая гигантский (150 тыс. км²) Ангаро-Витимский батолит (ареал-плутон), сформировался в позднем палеозое (конец карбона-начало перми), а не в докембрии или раннем палеозое, как считалось ранее [Салоп, 1967; Литвиновский и др., 1993]. В связи с этим особую актуальность приобрели проблемы, напрямую связанные с этим фактом, а именно: достоверность и разрешающая способность использованных геохронологических методов; общая продолжительность позднепалеозойского магматического цикла и правомерность его «подразделения» на отдельные этапы; источники магм разнотипных гранитоидов; взаимосвязь собственно корового гранитообразования и мантийного магматизма, в том числе щелочного; вещественная эволюция разнотипных салических магм и их рудный потенциал; геодинамические условия позднепалеозойского магматизма и т.д. Очевидно, что большинство этих проблем имеют давнюю историю, однако факт одновременности проявления разнотипного магматизма, сосредоточенного в пределах относительно небольшого сегмента литосферы, его беспрецедентные масштабы, все это привлекает особое внимание исследователей.

На основании новых U-Pb изотопно-геохронологических данных, полученных по юго-западной части Западно-Забайкальского магматического ареала, с учетом ранее выполненных определений, нами [Цыганков и др., 2010] предложена следующая последовательность магматических событий: 330-310 Ма – известково-щелочные граниты повышенной калиевости, слагающие Ангаро-Витимский батолит (баргузинский комплекс); 305-285 Ма – высококалиевые кварцевые монцониты, кварцевые сиениты и гранодиориты с подчиненными габброидами (чивыркуйский комплекс); 305-285 Ма – промежуточные (от высококалиевых до щелочных) граниты и кварцевые сиениты зазинского комплекса; 285-278 Ма – шошонитовая монцонит-сиенит-кварцевосиенитовая интрузивная серия с синплутоническими высококалиевыми базитами (нижне-селенгинский комплекс); 280-273 Ма – щелочнополевошпатовые и щелочные граниты и сиениты Брянского и Хоринского вулканоплутонических комплексов (ранне-куналейский комплекс). Кроме того, имеются Rb-Sr данные о возрасте сиеногранитов Большекульского массива (282 ± 5 Ма) [Посохов и др., 2005], прорывающих щелочные гранитоиды Хоринского полифазного плутона. Недавно получены новые геохронологические данные (цирконы, SHRIMP-II) о возрасте Безымянного массива Li-F гранитов (291.7 ± 3.7 Ма) [Рампилов, Рипп, 2012], щелочных пород Витимской провинции 294-306 Ма [Дорошкевич и др., 2011; 2012].

Радиогенные и стабильные изотопы обычно используются как наиболее надежные трассеры источников магм. Нами выполнено обобщение опубликованных [Wickham et al., 1996] и новых данных по изотопному составу O и Nd позднепалеозойских гранитоидов Западного Забайкалья и связанных с ними базитов. В совокупности с ранее полученными U-

Pb геохронологическими и Sr-Nd изотопными определениями намечены основные черты эволюции позднепалеозойского магматизма региона.

Данные по радиогенным и стабильным изотопам демонстрируют постепенные изменения $\epsilon\text{Nd}(T)$, $I(\text{Sr})$ и $\delta^{18}\text{O}$ значений в фельзических (гранитоиды) и мафических породах в течение продолжительного периода времени (около 120 Ma) – от карбона до позднего триаса. Эти изменения можно интерпретировать как систематическое изменение в пропорциях мантийного и корового компонентов в источниках гранитоидных магм. При этом следует иметь в виду, что позднепалеозойские мафические породы (обогащенные калием габброиды и базальты) характеризуются слабо отрицательными или близкими к нулевым значениями $\epsilon\text{Nd}(T)$ [Ярмолюк и др., 2002; Litvinovsky et al., 2011], от -5 до 0. Эти данные подтверждаются нашими новыми определениями по габброидам, входящим в состав чивыркуйского и ниже-селенгинского комплексов (-5÷-4.3). Изотопный состав мафических пород Забайкалья характеризует состав литосферной мантии, которая, вероятно, была обогащена коровыми компонентами на субдукционном этапе конвергенции литосферных плит в раннем палеозое. Этот вывод подтверждается повышенными значениями $I(\text{Sr})$ (0.7050-0.7060), а также резкими отрицательными Nb и положительными Pb аномалиями на графиках распределения элементов-примесей, нормированных по PM, в синплутонических габброидах, мафических включениях и базитах комбинированных даек [Litvinovsky et al., 2011]. Еще одна особенность изотопных данных, это почти полное перекрытие значений $\epsilon\text{Nd}(T)$ в мафических породах и гранитоидах. Так, согласно новым определениям, $\epsilon\text{Nd}(T)$ в гранитах Шараталинского массива (заинский комплекс) варьирует в очень узком диапазоне: - 6.19÷- 7.69, что почти полностью перекрывается с приведенными выше значениями по близковозрастным базитам. Отрицательные $\epsilon\text{Nd}(T)$ в мафических породах затрудняют использование этих данных для выяснения источников магм гранитоидов. Поэтому весьма информативным является изотопный состав кислорода в валовых пробах и минералах базитов и гранитоидов.

Граниты баргузинского комплекса (Ангаро-Витимский батолит) имеют низкие значения $\epsilon\text{Nd}(T)$ (- 5.7÷- 7.7), соответствующие протерозойской континентальной коре ($T_{DM} = 1.6-1.7$ Ga), что согласуется с высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$, составляющими 10-12 ‰ в валовых пробах и от 7 до 14 ‰ в титаните, калиевом полевоом шпате и кварце. При этом $\delta^{18}\text{O}$ в биотитовом гнейсе из провеса кровли баргузинских гранитов составляет 12.2 ‰, т.е. аналогично гранитам. Следует подчеркнуть, что сами граниты, даже в типично аллохтонной фации, постоянно содержат ксенолиты метаморфических пород. Таким образом, совокупность геологических наблюдений и изотопных данных со всей определенностью указывает на древнекоровый источник гранитов Ангаро-Витимского батолита.

В противоположность известково-щелочным гранитам баргузинского комплекса, более молодые позднепалеозойские щелочные интрузивные породы (ниже-селенгинский и частично перекрывающийся с ним по времени ранне-куналейский комплексы) демонстрируют преобладание мантийного компонента в источнике гранитоидов. Это проявляется в перекрытии $\epsilon\text{Nd}(T)$ значений и более молодом модельном возрасте ($T_{DM} = 1.27-1.4$ Ga), показывающем увеличение пропорции астеносферного источника. Изотопный состав кислорода имеет мантийные значения: 6-7 ‰ в валовых пробах гранитоидов и базитах, 3.4-5 ‰ в титаните и около 6 ‰ в цирконе. Часть валовых проб характеризуется повышенным значением $\delta^{18}\text{O}$ (7-8 ‰), что указывает на большую долю корового компонента в отдельных плутонах. В то же время имеются некоторые различия в изотопном составе Nd мафических пород рассматриваемых комплексов. Так, в мафических породах ниже-селенгинского комплекса $\epsilon\text{Nd}(T)$ составляет -4.1÷-5.0, тогда, как в ранне-куналейских базитах, варьирует от -3.5 до 0, указывая на то, что некоторые базиты не связаны с гранитоидами. В фельзических породах эти значения составляют -3.7÷-4.9, и -2.0÷-4.1, соответственно. Эти данные показывают, что, несмотря на значительное временное перекрытие и существенную долю мантийного компонента, протолиты гранитоидов этих

двух комплексов не были одинаковы. Кроме того, есть основания предполагать, что и мантийные источники различались по составу.

Данные по радиогенным и стабильным изотопам из одновременных высококалийных известково-щелочных монцонитоидов и кварцевых сиенитов чивыркуйского и субщелочных гранитов и кварцевых сиенитов зазинского комплексов характеризуются значениями промежуточными между баргузинскими и ранне-куналейскими гранитоидами, что наиболее отчетливо проявляется по $\delta^{18}\text{O}$ в валовых пробах. Аналогичные закономерности выявляются и по изотопному составу кислорода в минералах, однако в этом случае картина оказывается более сложной. Так, в кварце гранитоидов зазинского комплекса наряду с «промежуточными» значениями $\delta^{18}\text{O}$ (8-10 ‰) присутствуют пробы с более тяжелым изотопным составом (10-12 ‰), перекрывающимся со значениями, характерными для кварцев баргузинских гранитов. То же самое относится к некоторым титанитам из пород чивыркуйского комплекса. Причины этих отклонений могут заключаться в изотопной неоднородности гранитоидов рассматриваемых комплексов. Вместе с тем, следует иметь в виду, что аналитические работы проводились в разное время и в разных лабораториях, поэтому указанные отклонения могут иметь «наведенный» характер.

Таким образом, на основании изотопных данных можно предположить, что в составе салических пород чивыркуйского и зазинского комплексов присутствуют древнекоровый и мантийный компоненты в примерно равных соотношениях. Для проверки этого предположения нами выполнены масс-балансовые расчеты по моделям смешения и фракционной кристаллизации.

Для модели смешения в качестве исходных компонентов принят средний состав габбро первой фазы Бургасского плутона, в качестве салического компонента средний состав гранитов баргузинского комплекса. Масс-балансовые расчеты показывают, что средний состав кварцевых сиенитов и кварцевых монцонитов чивыркуйского комплекса, согласно [Цыганков и др., 2010], может быть получен путем смешения указанных исходных компонентов в пропорции примерно 1:3, при R (сумма квадратов отклонений) = 1.19.

Зазинский комплекс представлен лейкократовыми гранитами и подчиненными по объему кварцевыми сиенитами, выделяемыми в качестве первой интрузивной фазы. Проведенные вычисления показывают, что образование кварцевых сиенитов этого типа путем смешения магм невозможно ни при каких условиях. Лейкограниты, с содержанием SiO_2 73-75 мас. %, также не могут быть результатом простого смешения. Вместе с тем, фракционная кристаллизация гибридной магмы, полученной для чивыркуйского комплекса, дает удовлетворительный результат [Litvinovsky et al., 2011]. При этом фракционирующими фазами (%) являются $\text{Pl}_{40-24.1}$ $\text{Amph}_{-2.4}$, $\text{Bt}_{-5.2}$ и акцессорные минералы ($\text{Fe-Ti}_{-1.8}$, $\text{Ap}_{-0.4}$), а доля остаточного расплава составляет 66% от исходного.

Породы позднепермского поздне-куналейского комплекса отличаются от петрографически и геохимически сходных раннепермских щелочных гранитоидов (ранне-куналейский комплекс) позитивными значениями $\epsilon\text{Nd}(T)$. При этом как в гранитоидах, так и в мафических породах $\epsilon\text{Nd}(T)$ и $I(\text{Sr})$ составляют $+1 \div +4$ и $0.7040-0.7050$ соответственно, при модельном возрасте 0.76-1.1 Ga. Эти данные указывают на когенетичность салических и мафических магм, образовавшихся за счет умеренно деплетированного мантийного протолита. Такая интерпретация согласуется с типично мантийным изотопным составом кислорода в валовых пробах и титаните. Обогащенный мантийный источник предполагается для позднепалеозойских щелочных пород Витимской провинции.

Геодинамическая обстановка позднепалеозойского магматизма Западного Забайкалья дискуссионна. В основном обсуждаются три возможных модели: плюмовая [Ярмолюк и др., 1997], модель активной континентальной окраины [Мазукабзов и др., 2010], постколлизийная модель [Цыганков и др., 2010]. Каждая из этих моделей имеет как достоинства, так и слабые места, однако в целом следует признать, что вопрос позднепалеозойской геодинамики Забайкалья может быть решен лишь с привлечением данных, «независимых» от собственно гранитоидов.

Таким образом, в течение периода времени, продолжительностью около 120 Ма (с карбона по поздний триас) гранитоидный магматизм эволюционировал от типично корового (Ангаро-Витимский батолит, баргузинский комплекс), до типично мантийного, с постепенным нарастанием доли мантийного компонента в источнике магм. Важно подчеркнуть, что появление мантийных производных, в том числе щелочных пород, судя по имеющимся данным, происходит вслед за формированием доминирующих по объему коровых гранитов Ангаро-Витимского батолита. Вовлечение мантийного компонента происходило путем смешения мантийных (трахибазальтовых) и коровых калийных магм с последующей дифференциацией гибридных расплавов. При этом, в одних случаях доминировало смешение (чивыркуйский комплекс), в других – дифференциация гибридных магм (заянский комплекс). Образование щелочно-гранитоидных расплавов, по-видимому, связано с дифференциацией собственно мантийных производных (щелочных базальтов) при варьировании, но в целом подчиненном, вкладе коровых источников.

Проведенные исследования поддержаны Международным грантом РФФИ и Министерства Науки и Технологий Израиля (№ 06-05-72007), грантами РФФИ-Байкал (№ 05-05-97205), РФФИ-Сибирь (№ 08-05-98017), Интеграционными проектами СО РАН № 37, 17.

Литература

Дорошкевич А.Г., Рипп Г.С., Избродин И.А. Щелочные породы Витимской провинции (Западное Забайкалье): этапы, условия формирования, источники вещества // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): М-лы сов. Вып. 9. Иркутск, ИЗК СО РАН. 2011, с. 81-83.

Дорошкевич А.Г., Рипп Г.С., Сергеев С.А. и др. U-Pb геохронология Мухальского щелочного массива // Геология и геофизика. 2012. Т.53. № 2. С. 219-225.

Литвиновский Б.А., Занвилевич А.Н., Алакшин А.М. и др. Ангаро-Витимский батолит – крупнейший гранитоидный плутон. – Новосибирск: Изд. ОИГГМ СО РАН, 1993. – 141 с.

Мазукабзов А.М., Донская Т.В., Гладкочуб Д.П. и др. Геодинамика Западно-Забайкальского сегмента Центрально-Азиатского складчатого пояса в позднем палеозое // Геология и геофизика. 2010. Т.51. № 5. С. 615-628.

Посохов В.Ф., Шадаев М.Г., Литвиновский Б.А. и др. Rb-Sr возраст и последовательность формирования гранитоидов Хоринской вулcano-плутонической структуры Монголо-Забайкальского пояса // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 6. С. 625-632.

Рампилов М.О., Рипп Г.С. Возраст альбитовых гранитов Западного Забайкалья // Геология Забайкалья. М-конф. Изд-во БНЦ СО РАН. Улан-Удэ, 2012, С. 127-131.

Салоп Л.И. Геология Байкальской горной области. Т.2. – М.: Недра, 1967. – 515с.

Цыганков А.А., Литвиновский Б.А., Джань Б.М. и др. Последовательность магматических событий на позднепалеозойском этапе магматизма Забайкалья (результаты U-Pb изотопного датирования) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1249-1276.

Ярмолук В.В., Будников С.В., Коваленко В.И. и др. Геохронология и геодинамическая позиция Ангаро-Витимского батолита // Петрология. 1997. Т. 5. № 5. С. 451-466.

Ярмолук В.В., Коваленко В.И., Сальникова Е.Б. и др. Тектоно-магматическая зональность, источники магматических пород и геодинамика раннемезозойской Монголо-Забайкальской области // Геотектоника. 2002. № 4. С. 42-63.

Litvinovsky B.A., Tsygankov A.A., Jahn B.M. et al. Origin and evolution of overlapping calc-alkaline and alkali magmas: The Late Paleozoic post-collisional igneous province Transbaikalia // Lithos. 2011. V. 125. P. 845-874.

Wickham, S.M., Alibert, A.D., Zandevich, A.N. et al. A stable isotope study of anorogenic magmatism in East Central Asia // Journal of Petrology. 1996. V.37. P. 1063-1095.

НЕОГЕНОВЫЕ ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ПЛАТО АГУЙТЫН-НУРУ, ХЭВЭН И ТУМУСУН ЮГО-ЗАПАДНОГО ФЛАНГА БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ЗОНЫ

Цыпучкова¹ С.С., Перепелов¹ А.Б., Демонтерова² Е.И.

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: svetats@igc.irk.ru

²Институт земной коры СО РАН, Иркутск, e-mail: dem@crust.irk.ru

Крупнейшей кайнозойской рифтогенной структурой в Центральной Азии является Байкальская рифтовая зона – БРЗ [Логачёв, 2003; Рассказов, 1993; Ярмолук и др., 2011; Киселев и др., 1979]. В её составе выделяется так называемая Южно-Байкальская вулканическая область – ЮБВО, охватывающая районы от Восточной Тувы до хребта Хамар-Дабан и Прихубсугуль в Северной Монголии и характеризующаяся масштабными проявлениями позднекайнозойских вулканических процессов [Ярмолук и др. 2003]. В докладе приводятся результаты новых минералого-геохимических исследований трех крупных районов развития неогенового вулканизма ЮБВО – плато Хэвэн, плато Агуйтын-Нуру и плато Тумусун. Согласно реконструкциям структурно-геологического строения Байкало-Хубсугульского региона [Беличенко и др., 2003] вулканическое плато Агуйтын-Нуру расположено в пределах Джидинского террейна, плато Тумусун на территории Хамар-Дабанского террейна, а плато Хэвэн вблизи области их сочленения (рис. 1).

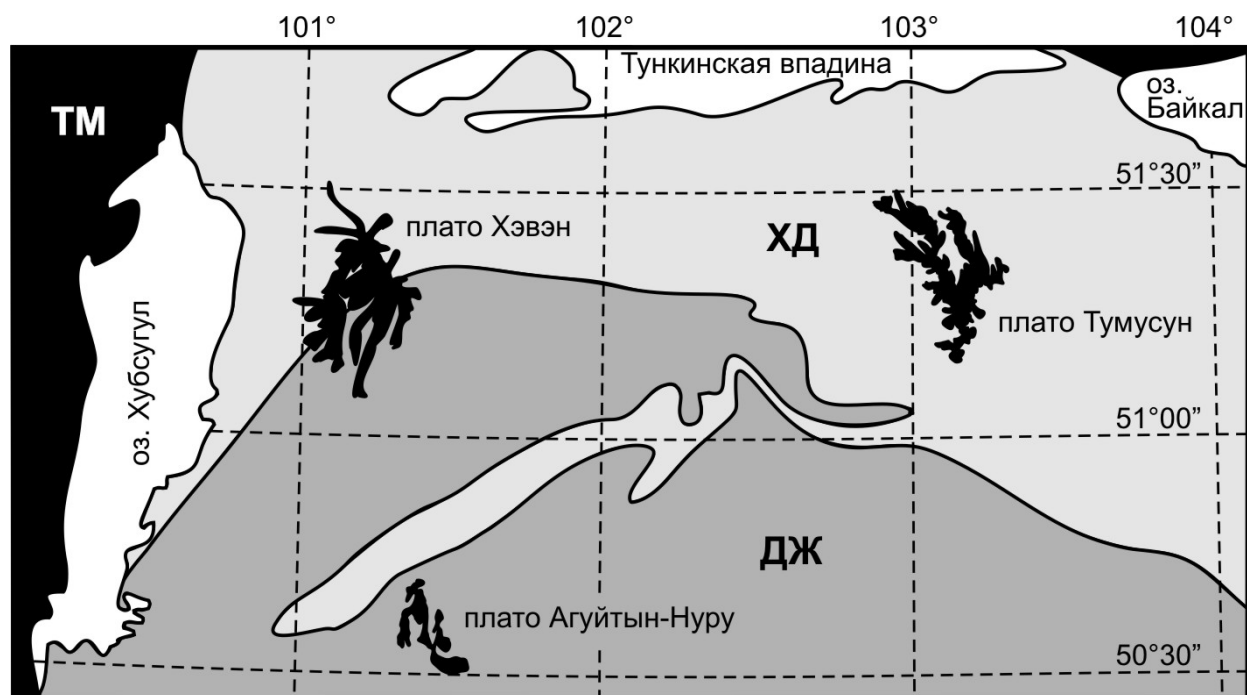


Рис. 1. Схема расположения изученных неогеновых вулканических плато и размещение террейнов в Байкало-Хубсугульском регионе.

Схема составлена по [Беличенко и др., 2003] с изменениями и дополнениями авторов. ДЖ – Джидинский террейн, ХД – Хамардабанский террейн, ТМ – Тувино-Монгольский микроконтинент.

Плато Агуйтын-Нуру (1676 м) расположено в междуречье рек Уур-гол и Аригийн-гол к юго-востоку от озера Хубсугул, имеет размеры 15×19 км, существенно эродировано и рассечено на отдельные фрагменты речными долинами. Лавовые толщи плато общей мощностью до 300-350 м представлены щелочными оливиновыми базальтами, гавайитами, а также трахибазальтами и муджиеритами в верхних горизонтах лавовых толщ. Редкие излияния базанитов обнаружены во впадине долины нижнего течения р. Аригийн-гол.

Плато Тумусун (2369 м) находится на водоразделе верховьев рек Тумусун и Утулик в хребте Хамар-Дабан. Лавовые толщи плато простираются на 27 км в северо-западном и на ~12 км в субширотном направлении. Мощность лавовых покровов достигает здесь до ~500 м. Они представлены щелочными пикробазальтами, оливиновыми базальтами, чаще гавайитами и редко базанитами, обнаруженными в верхней части вулканогенных разрезов.

Плато Хэвэн (2431 м) расположено в восточной части Прихубсугуля. Размеры плато составляют 22×32 км. Плато представляет собой слабо денудированную вулканогенную толщу общей мощностью до 250-300 м. Лавы плато представлены главным образом гавайитами и редко базанитами на завершающей стадии развития вулканической структуры. Полученные нами данные показали их ранне-среднемиоценовый возраст в диапазоне 20-15.5 млн лет.

Характер извержений плато Аригийн-гол и Хэвэн – трещинный, подводные магматические каналы не обнаружены. Напротив, для плато Тумусун характерно широкое развитие даек и неков, указывающих как на трещинный тип извержений, так и на извержения центрального типа. Ксеногенные включения характерны для лав и субвулканических тел плато Тумусун. Среди включений из пород этого плато обнаруживаются как лерцолиты, так и в меньшей степени пироксениты. В вулканическом ареале плато Агуйтын-Нуру ксеногенные включения обнаружены только в базанитах долины р. Аригийн-гол. Это мелкие резорбированные ксенолиты лерцолитов. В лавах плато Хэвэн включения не обнаружены, за исключением редких находок в гавайитах ксеногенных кристаллов оливина (Ol) и клинопироксена (Cpx). В базальтоидах ареалов встречаются оплавленные, дезинтегрированные включения сиалического материала, имеющие, вероятно, коровое происхождение.

Базальтоиды всех исследованных вулканических ареалов обладают сходными минеральными парагенезисами вкрапленников, с преимущественным развитием Ol и редким Cpx. P1-содержащие парагенезисы вкрапленников характерны только для завершающих этапов развития этих вулканических структур.

Расчёт давлений и температур формирования базальтоидных магм изученных вулканических ареалов проведён по эмпирическим геотермобарометрам [Демонтёрова и др., 2007; Putirka, 2008]. Полученные данные указывают на близкое по глубине происхождение базитовых магм плато Агуйтын-Нуру, Хэвэн и Тумусун. Формирование исходных расплавов для гавайитов вулканического плато Хэвэн происходило при максимальных $P = 21-27 \pm 2.6$ кбар и $T = 1341-1371 \pm 53$ °C, а для базанитов этой структуры при $P = 32$ кбар, $T = 1413$ °C, что отвечает глубинам их формирования $\sim 73-83 \pm 10$ км и $\sim 100 \pm 10$ км, соответственно. Условия образования гавайитовых магм плато Тумусун находятся в интервале $T = 1312-1389$ °C и $P = 22-28$ кбар. Базаниты и пикробазальты этого плато формировались при несколько более высоких значениях $T = 1369-1413$ °C и $P = 29-34$ кбар. Глубины образования гавайитовых магм плато Тумусун заключены в интервале 67-86 км, а пикробазальтовых и базанитовых магм составляют ~88-104 км. Базанитовые магмы плато Агуйтын-Нуру формировались в условиях $T = 1373-1380$ °C, $P = 30-31$ кбар, гавайитовые при $T=1333-1371$ °C и $P=21-28$ кбар и муджиеритовые при $T = 1322-1346$ °C и $P = 17-20$ кбар.

В эволюции составов Ol и Cpx из исследованных базальтоидов в диапазоне $F_{0.85-75}$ и E_{n50-38} , соответственно, фиксируется этап кристаллизации вкрапленников минералов при подъёме расплавов от области магмогенерации к поверхности, а в диапазоне $F_{0.75-45}$ и E_{n43-33} , соответственно, этап кристаллизации субфенокристаллов и микролитов в близповерхностных условиях и в условиях излияния и литификации магм. Кристаллизация вкрапленников Ol в магмах начинается при $T = 1317-1329$ °C и $P = 15-17$ кбар, а Cpx при $T = 1168-1179 \pm 45$ °C и $P = 9-11 \pm 2.6$ кбар.

Несмотря на близкие P-T условия образования и кристаллизации магм, геохимические характеристики базальтоидов изученных плато существенно различаются. Базальтоиды плато Хэвэн и Агуйтын-Нуру обладают более высокими содержаниями LREE, Pb, Sr, U и, напротив, относительно пониженными концентрациями HREE, Y и Sc в сравнении с

породами плато Тумусун. Для гавайитов плато Тумусун величины индикаторных редкоземельных отношений составляют $La/Yb=10-22$, $Gd/Yb=3.0-4.3$, $Th/U=3.1-4.7$, $Sr/Y=26-40$, а для одноименных пород плато Хэвэн и Агуйтын-Нуру – $La/Yb=15-27$, $Gd/Yb=4.0-5.2$, $Th/U=2.8-3.5$, $Sr/Y=35-49$. Базаниты исследуемых плато отличаются от гавайитов более высокими концентрациями многих литофильных (Be, Rb, Th, U, LREE) и высокозарядных элементов (Ti, Nb, Ta, Zr, Hf).

Изотопные характеристики базальтоидов плато Хэвэн $^{87}Sr/^{86}Sr$ 0.704312-0.704601, $^{143}Nd/^{144}Nd$ 0.512867-0.512651, $^{206}Pb/^{204}Pb$ 17.784-17.985, $^{207}Pb/^{204}Pb$ 15.435-15.469, $^{208}Pb/^{204}Pb$ 37.607-37.867 и плато Тумусун $^{87}Sr/^{86}Sr$ 0.703870-0.704433, $^{143}Nd/^{144}Nd$ 0.512846-0.512761 указывают на несколько менее радиогенный состав Sr для пород последнего.

В докладе на примере вулканических плато Хэвэн, Агуйтын-Нуру и Тумусун рассматриваются модели происхождения и эволюции базитовых магм Хамар-Дабанского и Джидинского литосферных блоков с позиций различий составов магмообразующего мантийного субстрата, различий глубины нахождения Grt-Sp (гранат-шпинелевой) зоны перехода в литосферной мантии, глубины зарождения расплавов, роли степени частичного плавления в образовании магм и процессов их дифференциации. Установлено, что базальтоидные магмы изученных вулканических плато формировались в метастабильной области Grt-Sp фазового перехода в литосферной мантии вблизи термального граничного слоя. Базанитовые магмы формировались на конечных стадиях их магматического развития в области гранат-содержащей мантии в условиях более высоких давлений (рис. 2).

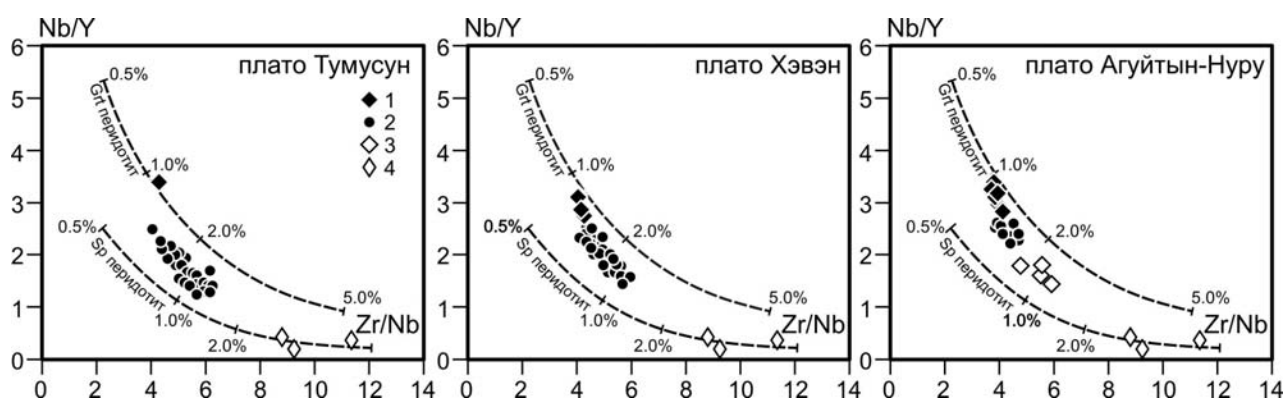


Рис. 2. Диаграмма Nb/Y - Zr/Nb для составов базальтоидов изученных вулканических плато.

Составы пород: 1 – базаниты; 2 – щелочные оливиновые базальты и гавайиты; 3 – трахибазальты и муджиериты; 4 – ксеногенные включения лерцолитов и пироксенитов (плато Тумусун). На графиках показаны кривые и величины степени плавления мантийного магмообразующего субстрата (шпинельсодержащего – Sp и гранатсодержащего – Grt перидотита) по [Harangi, 2001].

Эти наблюдения дают основание предполагать, что в истории формирования лавовых плато были стадии интенсивной вулканической активности с излияниями лав щелочных оливиновых базальтов и гавайитов, а затем, в завершение, заглупление очагов магмообразования, уменьшение степени плавления мантийного субстрата, ослабление вулканической активности и редкие проявления базанитовых магм.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-00425_a, Интеграционных проектов СО РАН № 11, 87, Проекта Президиума РАН № 4.3.

Литература

Беличенко В.Г., Резницкий Л.З., Гелетий Н.К., Бараш И.Г., Тувино-Монгольский массив (к проблеме микроконтинентов Палеоазиатского океана) // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. №6. С. 554-565.

Демонтерова Е.И., Иванов А.В., Рассказов С.В., Маркова М.Е., Ясныгина Т.А., Малых Ю.М. Литосферный контроль позднекайнозойского магматизма на границе Тувино-Монгольского массива, Прихубсугулье, Северная Монголия // Петрология. 2007. Т. 15. № 1. С. 93-110.

Киселёв А.И., Медведев М.Е., Головкин Г.А., Вулканизм Байкальской рифтовой зоны и проблемы глубинного магнообразования. – Новосибирск, Наука. 1979. – 197 с.

Логачёв Н.А. История и геодинамика Байкальского рифта // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. № 5. С. 391-406.

Рассказов С.В. Магматизм Байкальской рифтовой системы. Новосибирск, Наука, 1993. 288 с.

Ярмолук В.В., Иванов В.Г., Коваленко В.И., Покровский Б.Г. Магматизм и геодинамика Южно-Байкальской вулканической области (горячей точки мантии) по результатам геохронологических, геохимических и изотопных (Sr, Nd, O) исследований // Петрология. 2003. Т. 11. № 1. С. 3-34.

Ярмолук В.В., Кудряшова Е.А., Козловский А.М., Саватенков В.М. Позднекайнозойская вулканическая провинция Центральной и Восточной Азии // Петрология. 2011. Т. 19. № 4. С. 341-362.

Harangi S. Neogene magmatism in the Alpine-Pannonian Transition Zone- a model for melt generation in a complex geodynamic setting // Acta Vulcanologica. 2001. V. 13. P. 25-39.

Putirka K. Thermometers and Barometers for Volcanic Systems // Minerals, Inclusions and Volcanic Processes // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Soc. Am. 2008. V. 69. P. 61-120.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ВОЗРАСТ НИЖНЕЙ КОРЫ ЯКУТСКОЙ АЛМАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

**Шацкий^{1,2} В.С., Мальковец² В.Г., Бузлукова² Л.В., Белоусова³ Е.А.,
Гриффин³ В.Л., О'Рэйлли³ С.**

¹*Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: shatsky@igc.irk.ru*

²*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск*

³*Национальный исследовательский центр «ГЕМОС», Университет Маккуори,
Сидней, Австралия*

Изучены геохимические особенности нижнекоровых ксенолитов из кимберлитовых трубок Мархинского (Удачная, Комсомольская, Юбилейная, Зарница, Ботуобинская) и Далдынского террейнов (Заполярная). На основании датирования цирконов U-Pb методом и анализа изотопов гафния выделены этапы эволюции нижней коры Якутской алмазоносной провинции Сибирского кратона.

Среди ксенолитов исследованных трубок Далдынского и Алакит-Мархинского полей преобладают гранатовые гранулиты (50-60% от всех изученных ксенолитов) и кристаллосланцы (30%). Также присутствуют двупироксеновые гранулиты (10%) и гнейсы (10%). В трубке Ботуобинская (Накынское поле) отмечены ксенолиты как мафического, так и фельзического составов. В то же время в трубке Заполярная (Верхне-Мунское поле) широко развиты гнейсы и кристаллосланцы.

В трубке Удачная основная часть ксенолитов представлена гранатовыми гранулитами (50% от общего числа ксенолитов, из которых парагенезисы с амфиболом составляют 20%). Встречаются также двупироксеновые гранулиты (10%), кристаллосланцы (30%) и плагиогнейсы (10%). В трубке Ленинградская ксенолиты представлены гранатовыми гранулитами (70%) и двупироксеновыми гранулитами (30%). В трубке Комсомольская нижнекоровые ксенолиты представлены гранатовыми гранулитами (40%), двупироксеновыми гранулитами (30%) и кристаллосланцами (30%). Отличительной особенностью трубки Комсомольская является то, что почти все минералы ксенолитов подвергнуты вторичным изменениям, которые проявлены замещениями каолином плагиоклаза и хлоритоподобными минералами – пироксенов. В трубке Юбилейная ксенолиты представлены гранатовыми гранулитами. Среди исследованных 68 ксенолитов в трубке Ботуобинская 40% представлены гнейсами, 35% – кристаллосланцами и 25% – гранатовыми гранулитами. В трубке Заполярная ксенолиты представлены гнейсами и кристаллосланцами. Размер ксенолитов достигает 20 см.

Оценки температур равновесия для гранатовых гранулитов укладываются в интервал 700-850 °С, для двупироксеновых гранулитов – 750-800 °С, для плагиогнейсов 700-750 °С, для амфиболитов – 600-690 °С. Исследование структур распада в клинопироксенах из гранатовых гранулитов методом просвечивающей электронной микроскопии [Стенина, Шацкий, 1985] показало, что в них присутствуют ламели инвертированного пижонита. Наличие таких ламелей в клинопироксене указывает на то, что температуры кристаллизации пироксенов превышали 1000 °С. Полученные оценки давления для гранатовых гранулитов укладываются в интервал 9-13 кбар, для двупироксеновых гранулитов $P = 8.5-10$ кбар. Для амфиболитов величины давлений составляют около 8 кбар.

Ранее, на основании характера распределения редкоземельных элементов среди мафических гранулитов, из кимберлитовых трубок Удачная и Ленинградская, сходных по петрохимическому составу, нами было выделено три группы ксенолитов [Шацкий и др., 2005].

Ксенолиты первой группы характеризуются спектрами РЗЭ, обогащенными легкими редкими землями, отношение $(La/Yb)_N$ составляет 8.60-18.75. Вторую группу представляют гранулиты, характеризующиеся относительно ровным, слабо дифференцированным

спектром распределения РЗЭ, отношение $(La/Yb)_N = 0.87-1.79$). Некоторые ксенолиты демонстрируют слабую отрицательную европиевую аномалию, что указывает на фракционирование плагиоклаза. Ксенолиты третьей группы характеризуются низкими содержаниями РЗЭ и положительной европиевой аномалией отношение $(La/Yb)_N = 5.9-6.7$. Эти данные указывают на то, что ксенолиты третьей группы могут рассматриваться как кумулаты, существенно обогащенные плагиоклазом.

Исследование ксенолитов из трубок Комсомольская и Зарница позволило выделить четвертую группу мафических гранулитов. Они характеризуются дифференцированным характером распределения редких земель. Отношение $(La/Yb)_N = 3.0-8.9$. Почти для всех образцов наблюдается отчетливый европиевый минимум, что свидетельствует о фракционировании плагиоклаза.

На мультиэлементном графике несовместимых элементов, нормализованных на примитивную мантию, все образцы нижнекоровых ксенолитов показывают обогащение легкими лантаноидами. Все образцы характеризуются отрицательными аномалиями титана, тантала, ниобия, циркония, гафния и положительными стронция и бария.

У ксенолитов кристаллосланцев спектры распределения редких земель не отличаются от спектров гранулитов первой группы. Отмечается обогащение легкими редкими землями (~ в 100 раз по сравнению с хондритовыми), слабый Eu-минимум, отношение $(La/Yb)_N = 8.2-19.6$. На мультиэлементной диаграмме отмечаются положительные аномалии Sr, Ba, K.

Редкоземельные спектры ксенолитов гнейсов характеризуются сильным обогащением легкими лантаноидами до уровня 100 хондритовых, иногда наличием слабой положительной Eu аномалии и сильной дифференцированностью распределения $(La/Yb)_N = 17.6-195.5$. В них наблюдаются высокие содержания Rb, Ba, Sr и низкие высокочarged элементов.

Зерна цирконов датировались *insitu* методом индуктивно-связанной плазменной масс-спектрометрии с лазерной абляцией (LAM-ICPMS) в Национальном исследовательском центре «ГЕМОС», Университет Маккуори, Сидней Австралия. Описание аналитических процедур приведено в работах [Belousova et al., 2001; Jackson et al., 2004]. Изотопы гафния определялись на мультиколлекторном ICPMS Neptun. Аналитические процедуры даны в работах [Griffin et al., 2002, 2004].

Цирконы из ксенолитов мафических гранатовых гранулитов характеризуются на катодолуминесцентных топограммах однородным внутренним строением или размытой магматической осцилляторной зональностью.

Цирконы из гранатового гранулита из трубки Юбилейная (Yb-27-02) на катодолуминесцентных изображениях имеют однородное внутреннее строение. Они дают конкордантные $^{207}U/^{206}Pb$ значения ~ 1830 млн лет, $\epsilon(Hf)_t$ в пяти зернах циркона имеет отрицательные значения и варьирует в сравнительно узких пределах от -8.9 до -6.8. Принимая для расчетов среднее коровое значение Lu/Hf отношения равное 0.015 [Griffin et al., 2002] коровый модельный возраст T_{DM2} (предполагая отделение вещества от деплетированной мантии) для этого образца составляет ~ 2.95 млрд лет.

У цирконов из образца гранатового гранулита Ud-01-44 (Grt+Cpx+Amp+Pl) верхнее пересечение дискордии отвечает возрасту 2569 ± 92 млн лет, а нижнее пересечение, где группируется основная масса точек, – 1780 ± 36 млн лет (СКВО=2.0). В этом образце можно выделить три группы цирконов: молодой циркон с конкордантным $^{207}U/^{206}Pb$ возрастом 1722 млн лет и с коровым модельным возрастом $T_{DM2} = 3.79$ млрд лет; более древняя популяция цирконов ($^{207}U/^{206}Pb$ возраст 2530-1976 млн лет; $n = 7$) с $Hf_i > 0.2811$, с коровым модельным возрастом $T_{DM2} = 3.35$ млрд лет; наиболее многочисленная популяция цирконов ($^{207}U/^{206}Pb$ возраст 1992-1830 млн лет; $n = 13$) с коровым модельным возрастом $T_{DM2} = 3.53$ млрд лет.

Цирконы из ксенолита гранатового гранулита трубки Ленинградская Л-9-02 (Grt+Pl+Cpx+Amp+Bt+Scp) дают конкордантный $^{207}U/^{206}Pb$ возраст 1973 ± 3.5 млн лет (СКВО = 0.058), $\epsilon(Hf)_t$ в пятнадцати зернах циркона образуют плотный кластер с отрицательными значениями, близкими к Hf линии эволюции CHUR от -6.3 до -2.9. В одном зерне циркона с $^{207}U/^{206}Pb$ возрастом, составляющим 1939 млн лет, $\epsilon(Hf)_t$ достигает -12.6. T_{DM2} имеет самое

древнее значение равно 3.28 млрд лет, тогда, как для основного кластера среднее значение минимального возраста протолита T_{DM2} составляет 2.77 млрд лет.

В кристаллосланце из трубки Комсомольская К-3-02 (Grt+Pl+Kfsh+Bt+Ilm) у большинства цирконов на катодоллюминесцентных изображениях отсутствует осцилляторная зональность, и только в нескольких зернах отмечается либо четкая, либо размытая магматическая осцилляторная зональность. Цирконы дают значение конкордантного $^{207}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ возраста 1903 ± 17 млн лет ($\text{СКВО} = 0.2$). $\epsilon\text{Hf}(t)$ в пяти зернах циркона имеет как положительные, так и отрицательные значения, близкие к Hf линии эволюции CHUR от 0.6 до -1.6. В самом молодом зерне циркона с $^{207}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ возрастом, составляющим 1842 млн лет, $\epsilon\text{Hf}(t)$ достигает -4.6. $^{207}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ возраст цирконов для обеих групп достаточно близок. Зерно с самым низким $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ отношением может свидетельствовать о наличии более древней популяции цирконов. В этом зерне присутствует осцилляторная зональность, а T_{DM2} имеет самое древнее значение, равное 2.74 млрд лет, тогда как для основного кластера среднее значение минимального возраста протолита T_{DM} составляет 2.56 млрд лет. В этом образце $^{207}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ конкордантный возраст интерпретируется нами, как возраст метаморфизма породы.

В образце кристаллического сланца К-69-02 (Grt+Bt+Pl+Kfsp+Scp) осцилляторная зональность центральных частей зерен наблюдается значительно чаще по сравнению с цирконами образца К-3-02. Выявлена более сложная эволюция цирконов и их U/Pb и Hf изотопных систем. Для зерна циркона с конкордантным $^{207}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ возрастом 1977 млн лет коровый модельный возраст $T_{DM2} = 3.77$ млрд лет. В малочисленной группе цирконов ($^{207}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ возраст 2883-1827 млн лет; $n = 7$) с $\epsilon\text{Hf}(t)$ от -16.3 до -5.1 коровый модельный возраст $T_{DM2} = 3.23$ млрд лет. В наиболее многочисленной популяции цирконов ($^{207}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ возраст 1997-1878 млн лет; $n = 13$) с $\epsilon\text{Hf}(t)$ от -3.9 до 4.7 коровый модельный возраст $T_{DM2} = 2.58$ млрд лет. В первых двух группах Hf_i варьирует незначительно – в пределах аналитической ошибки определения. Третья многочисленная группа цирконов ($^{207}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ возраст 1997-1878 млн лет; $n = 13$) имеет значительно более высокие $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ отношения. Цирконы этой группы обладают магматической осцилляторной зональностью, $\epsilon\text{Hf}(t)$ в данной группе варьирует в широких пределах от -3.9 до 4.7. Такие вариации составов можно объяснить добавлением вещества из более молодого мантийного источника ($T_{DM2} = 2.58$ млрд лет) с менее радиогенным изотопным составом Hf – магматическим андерплейтингом.

В цирконах плаггиогнейсов из трубки Ботуобинская (Накынское кимберлитовое поле) зафиксировано несколько этапов корообразования. Наиболее древний конкордантный возраст 2947 млн лет получен для цирконов из плаггиогнейса Вт7-03 (Grt+Qt+Bt+Pl+Orx+Ap). Еще один этап отвечает конкордантному возрасту 2780 млн лет. Также на конкордию ложится точка, отвечающая значению 2406 млн лет. В другом образце плаггиогнейса из трубки Ботуобинская Вт39-03 (Gt+Pl+Cpx+Qt) также зафиксирован возраст 2745 млн лет.

Цирконы из кристаллосланца трубки Заполярная К11-04 (Grt+Cpx+Pl+Bt+Kfsp+Scp) дают конкордантное значение возраста 2.717 млрд лет. Близкие значения получены для цирконов плаггиогнейса Зп 10-04 (Grt+Pl+Cpx+Bt+Rfsp+Amf+Qt) – 2.711 млрд лет, а так же кристаллосланца Зп 201-04 (Cpx+Orx+Pl+Bt) – 2.687 млрд лет.

На основании полученных данных выделяется несколько этапов эволюции земной коры северо-востока Сибирской платформы. Наиболее древние $^{207}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ конкордантные возраста индивидуальных зерен цирконов (2.9, 2.7 и 2.4 млрд лет), отвечающие этапам образования коры, фиксируются только в плаггиогнейсах и кристаллосланцах. В то же время модельные возраста свидетельствуют о том, что первая «протогора» Сибирского кратона уже существовала 3.5-3.8 млрд лет назад. Основываясь на гафниевых модельных возрастах (T_{DM2}), можно выделить следующие основные этапы формирования архейской коры центральной части Якутской алмазоносной провинции: 3.8-3.5, 3.35-3.18, 2.95-2.38 млрд лет. Возрастной этап 2.0-1.78 млрд лет отвечает метаморфизму, который в ряде случаев

сопровождался плавлением, и отражает, по мнению О.М. Розена с соавторами [2006], процесс коллизии и амальгамации террейнов Сибирского кратона.

Литература

Розен О.М., Левский Л.К., Журавлев Д.З., Ротман А.Я., Специус З.В., Макеев А.Ф., Зинчук Н.Н., Манаков А.В., Серенко В.П. Палеопротерозойская аккреция на северо-востоке Сибирского кратона: изотопное датирование Анабарской коллизионной системы // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2006. Т. 14. №6. С. 3-24.

Стенина Н.Г., Шацкий В.С. Структуры распада в клинопироксенахэклогитоподобных пород // Геология и геофизика. 1985. №3. С. 51-64.

Шацкий В.С., Бузлукова Л.В., Ягоуц Э., Козменко О.А., Митюхин С.И. Строение и эволюция нижней коры Далдын-Алакитского района Якутской алмазоносной провинции (по данным изучения ксенолитов) // Геология и геофизика. 2005. Т.46. №12., С. 1273-1289.

Belousova E.A., Griffin W.L., Shee S.R. Two age populations of zircons from the Timber Creek kimberlites, Northern Territory, as determined by laser-ablation ICP-MS analysis. *Australian Journal of Earth Sciences*. 2001. V. 48. P. 757-765.

Jackson S.E., Pearson N.J., Belousova, E.A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology // *Chemical Geology*. 2004. V. 211. P. 47-69.

Griffin W.L., Jackson S.E., Pearson N.J., O'Reilly S.Y., Xu X., Zhou X. Zircon chemistry and magma mixing, SE China: in situ analysis of Hf isotopes, Tonglu and Pingtan igneous complexes // *Lithos*, 2002. V. 61. P. 237-269.

Griffin W.L., Belousova E., Shee S.R., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. Archean crustal evolution in the northern Yilgarn Craton: U-Pb and Hf- isotopes evidence from detrital zircons // *Precambrian Research*. 2004. V.131. P. 231-282.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ КИСЛЫХ МАГМ (МОДЕЛЬ ГОРЯЧЕЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ АККРЕЦИИ ЗЕМЛИ)

Шкодзинский В.С.

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, г. Якутск,
e-mail: shkodzinskiy@diamond.ysn.ru*

Проблема происхождения кислых магм и исходного вещества кислой кристаллической коры древних платформ до сих пор не имела убедительного решения. Это связано с тем, что в соответствии с господствующей в геологической науке гипотезой холодной гомогенной аккреции Земли предполагается близкий к ультраосновному пиролитовый исходный состав ее силикатного вещества и мантии. По экспериментальным данным [Грин, 1973] выплавление кварцнормативных магм из мантии такого состава возможно лишь при давлении менее примерно 3-4 кбар. Однако на глубине, соответствующем такому давлению, температура всегда намного меньше, чем необходимо для начала плавления мафических пород.

Чтобы избежать этой неувязки, Д.Х. Грин и А.Е. Рингвуд [1968] предположили, что из мантии сначала выплавлялись основные магмы. Затем они погружались на большую глубину и преобразовывались в кварцсодержащие эцлогиты. Из них выплавлялись кислые магмы. Однако в тысячах изученных ксенолитов эцлогитов в кимберлитах нигде не отмечается присутствие кислых по составу прожилков и обособлений, что опровергает эту гипотезу. Кроме того, при таком двухэтапном происхождении кислая кристаллическая кора имела бы относительно молодой возраст. Но на самом деле ее породы являются самыми древними, возраст серых гнейсов достигает 4 млрд лет.

Проблему генезиса кислых магм и кристаллической коры решают полученные в последние десятилетия данные об ошибочности гипотезы холодной гомогенной аккреции планет земной группы и доказательства горячего их образования [Wood et al., 1970]. Часть этих доказательств приведена в других материалах автора в этом сборнике. По разработанной модели [Шкодзинский, 2003] выпадавший при аккреции Земли силикатный материал плавился под влиянием импактного тепловыделения и сформировал на ранее возникшем железном ядре глобальный океан магмы. Под влиянием возрастающего давления новообразованных верхних частей его придонный слой кристаллизовался. Осаждавшиеся кристаллы формировали ультраосновные кумулаты, а захороненные среди них расплавы – преимущественно основные по составу эцлогиты. Вследствие небольшой еще глубины раннего магматического океана и пониженной силы тяжести, давление на его дне было относительно небольшим (менее 5 кбар). Это обусловило образование толеитовых, кварц-толеитовых, андезитовых и дацитовых по составу остаточных расплавов. Наиболее легкие кислые расплавы всплывали и сформировали верхний кислый слой магматического океана. Так образовался огромный объем исходного вещества кислой кристаллической коры древних платформ.

Вследствие расслоенности по составу в постааккреционном магматическом океане не возникали обширные, от поверхности до дна, конвективные потоки. Поэтому он медленно кристаллизовался и фракционировал сверху вниз преимущественно в результате кондуктивных теплопотерь. Как показали расчеты [Шкодзинский, 2003], из кумулатов кислого слоя сформировались серые гнейсы и эндербиты, а из остаточных расплавов – наиболее древние гранитоиды. Огромный объем кислого слоя постааккреционного магматического океана объясняет гигантский объем кислой кристаллической коры древних платформ и массовое образование в ней древнейших гранитоидов.

По мере опускания фронта кристаллизации и фракционирования в средней и основной слои магматического океана преимущественно в протерозое возникали щелочногранитные, монцонитовые и сиенитовые остаточные расплавы и магмы. В фанерозое фракционирование нижнего ультраосновного слоя привело к образованию большинства лампроитовых,

карбонатитовых и кимберлитовых остаточных расплавов и пород. Остаточные расплавы глубинных слоев магматического океана наиболее интенсивно выжимались и всплывали в зонах тектонических деформаций формирующихся древних платформ, которые происходили под влиянием подъема и растекания вещества нижнемантийных плюмов.

Геологические наблюдения свидетельствуют о том, что еще полностью незатвердевшие гранитогнейсы глубинных метаморфических комплексов всплывали и выжимались в процессе тектонических деформаций [Судовиков, 1964; Шкодзинский, 1985]. По мере подъема их метаморфическая структура постепенно преобразовывалась в гипидиоморфнозернистую, и по облику они приближались к магматическим породам, что свидетельствует об их плавлении под влиянием декомпрессии и выделения тепла трения вязкого течения.

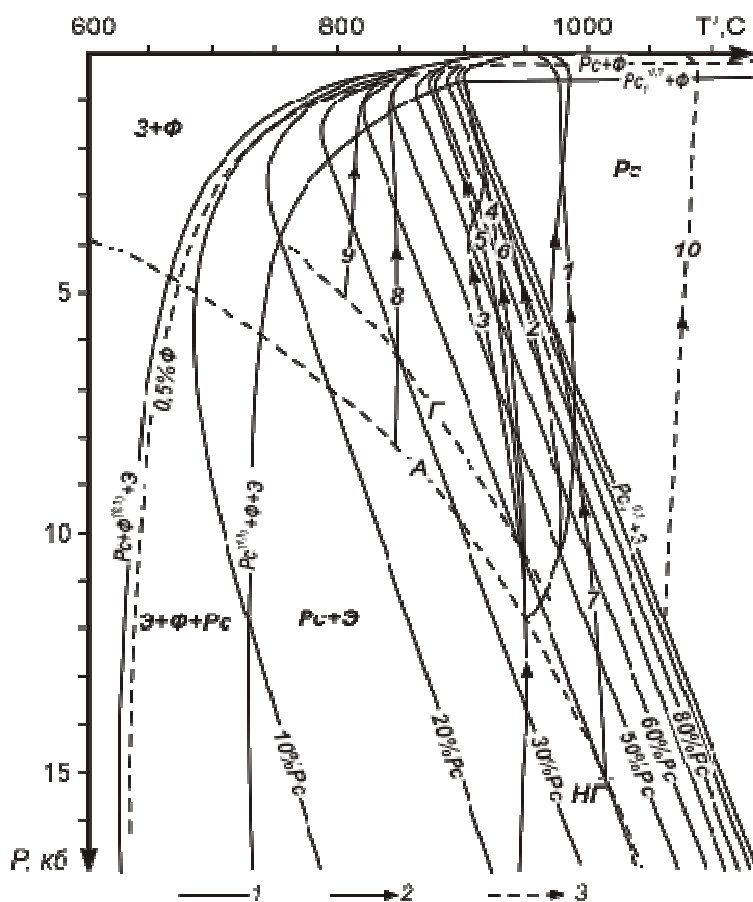


Рис. 1. P-T диаграмма фазового состава гранитных магм с содержанием 1 мас. % H_2O и 0,1 мас. % CO_2 . 1 – границы полей разного фазового состава; 2 – вероятные и 3 – маловероятные варианты эволюции магм при подъеме. А – геотермический палеоградиент Алданского щита, Г – более высокотемпературный градиент, НГ – предполагаемая нижняя граница распространения кислых метаморфических пород в земной коре [Шкодзинский, 1985].

Выполненные расчеты [Шкодзинский, 1985] подтвердили возможность декомпрессионно-фрикционного (реоморфического) преобразования гранитогнейсов в кислые магмы. Как иллюстрирует рис. 1, в случае выжимания гранитогнейсов под влиянием тектонического давления в 3 кбар (линии 1-7) в результате их декомпрессионно-фрикционного переплавления содержание расплава в них увеличивалось на 65 %. Таким образом, в складчатых областях с кислой кристаллической корой в результате вязкого течения под влиянием одностороннего давления происходило преобразование наиболее легкоплавких пород этой коры в кислые магмы. Мощность кристаллической коры на континентах может достигать нескольких десятков километров. Поэтому объем возникших в ней кислых магм мог быть колоссальным.

Вследствие относительно небольшой температуры таких магм на малоглубинных этапах подъема в них происходили процессы декомпрессионного затвердевания. Поэтому они чаще всего были не способны изливаться на земную поверхность и формировали преимущественно гранитоидные

интрузии. Такое происхождение имеют гранитные батолиты, широко распространенные в складчатых областях. Проблема их происхождения интенсивно обсуждалась в прошлом столетии, но не нашла убедительного решения. По разработанной модели обычно округлые очертания гранитоидных батолитов обусловлены относительно небольшой температурой и поэтому очень высокой вязкостью их магм. С этим же и с формированием в кристаллической коре связано частое присутствие в них ксенолитов кристаллических метаморфических пород.

Гранитогнейсовые купола, широко распространенные в глубинных частях коллизионных областей, являются недоразвитыми гранитными батолитами или корневыми частями последних.

Образование гранитных батолитов путем декомпрессионно-фрикционного переплавления продуктов затвердевания кислого слоя магматического океана подтверждается идентичностью их состава с раннедокембрийскими гранитоидами. Это иллюстрирует рис. 2, на котором величина SiO_2/CaO по горизонтальной оси является чутким показателем степени фракционирования при образовании исходных магм, а значение $(\text{Al}-2\text{Ca})/(\text{Na}+\text{K})$ по вертикальной оси обратно величине щелочности при формировании гранитоидов [Шкодзинский и др., 1992]. Судя по многочисленным экспериментальным данным, последняя величина примерно отражает глубинность фракционирования при формировании кислых расплавов.

На рисунке поле состава гранитоидов коллизионного Главного батолитового пояса Яно-Колымской складчатой области почти идеально точно совпадает с полем раннедокембрийских гранитоидов Алданского щита. Поле коллизионных гранитоидов лишь немного дальше простирается в сторону очень высоких значений SiO_2/CaO . Это вполне закономерно, так как их исходное вещество было переплавлено под влиянием декомпрессии и фрикционного тепловыделения и иногда подвергалось более глубоким процессам внутрикамерного фракционирования, чем глубинных древних гранитоидов. Продуктом очень глубокого малобарического внутрикамерного фракционирования кислых магм являются редкометальные литий-фтористые граниты, которые образуются на постскладчатой стадии эволюции коллизионных областей [Шкодзинский и др., 1992].

При подъеме нижнемантийных плюмов содержащиеся в них тела эклогитов должны в первую очередь переплавляться под влиянием огромной декомпрессии с формированием толеитовых и кварц-толеитовых магм. Очаги таких магм в плюмах фракционировали под влиянием остывания и увеличения давления при перемещении под толстую литосферу астеносферными потоками с образованием в относительно малоглубинных условиях кислых остаточных расплавов и магматических пород, изредка встречающихся на океанических островах. В массовом количестве такие расплавы и кислые магматические породы возникали в зонах субдукции в результате глубокой кристаллизации очагов толеитовых магм под влиянием интенсивного охлаждения их опускающейся холодной океанической плитой. Это объясняет широкое распространение кислых магматических пород во многих зонах субдукции. Расплавы таких пород возникали в наиболее глубинных условиях, что отражает часто пониженную их глиноземистость (рис. 2) и повышенную щелочность.

Таким образом, единственным процессом, приводившим к образованию кислых по составу расплавов, является малобарическое магматическое фракционирование. На стадии

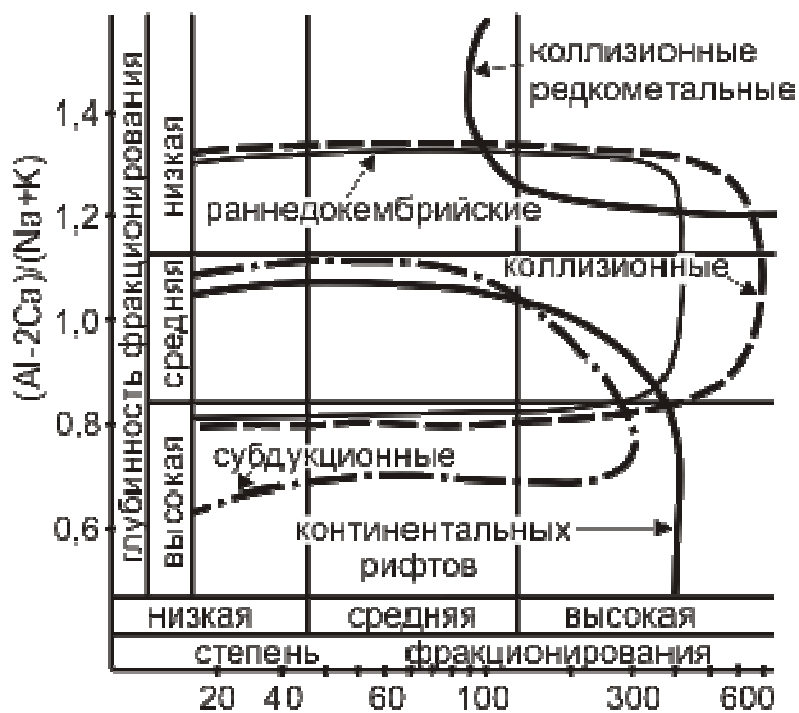


Рис. 2. Соотношение $K_{\text{Al}} = (\text{Al}-2\text{Ca})/(\text{Na}+\text{K})$ и SiO_2/CaO в гранитоидах: раннедокембрийских, коллизионных, редкометальных, субдукционных и континентальных рифтов [Шкодзинский, Зедгенизов, 2004].

аккреции Земли такое фракционирование в придонной части раннего магматического океана привело к возникновению главной массы кислого вещества земной коры и образовавшихся в ней гранитоидов. Оно обусловило относительно высокое содержание кремнекислоты в формировавшихся толеитовых и кварц-толеитовых эколгитах нижней мантии. Последующее малоглубинное фракционирование магматических очагов такого состава приводило к образованию кислых магм зон субдукции и некоторых океанических островов. Полученные результаты подтверждают справедливость представлений первой половины прошлого века о ведущей роли магматического фракционирования в формировании разнообразия состава магматических пород и ошибочность более поздних взглядов о возникновении различных магм путем выплавления с участием гипотетических процессов глубинного метасоматоза.

Литература

Грин Д.Х. Состав базальтовых магм как критерий условий их возникновения при вулканизме // Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана. М.: Мир, 1973. С. 242-261.

Грин Д.Х., Рингвуд А.Е. Происхождение магматических пород известково-щелочного ряда // Петрология верхней мантии. – М.: Мир, 1968. С. 118-131.

Судовиков Н.Г. Региональный метаморфизм и некоторые проблемы петрологии. – Л.: Изд. ЛГУ, 1964. – 549 с.

Шкодзинский В.С. Фазовая эволюция магм и петрогенезис. – М.: Наука, 1985. – 232 с.

Шкодзинский В.С. Проблемы глобальной петрологии. – Якутск: Сахаполиграфиздат, 2003. – 240 с.

Шкодзинский В.С., Зедгенизов А.Н. Природа особенностей состава кислых магматических пород в различных геодинамических обстановках // Отечественная геология. 2004. № 4. С. 34-37.

Шкодзинский В.С., Недосекин Ю.Д., Сурнин А.А. Петрология позднемезозойских магматических пород Восточной Якутии. – Новосибирск: Наука, 1992. – 237 с.

Wood J.A., Diskey J.S., Marnin V.B., Powel B.H. Lunar anorthosites and geophysical model of Moon // Proc. Appolo XI Lunar Sci. Conf. Houston. 1970. V. 1. P. 965-989.

ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ПО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ СИЛИКАТАМ ЩЕЛОЧНЫХ ТРАХИТОВ СРЕДИННОГО ХРЕБТА КАМЧАТКИ

Щербаков¹ Ю.Д., Карманов² Н.С., Перепелов¹ А.Б.

¹Институт геохимии им А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: scherb@igc.irk.ru

²Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: krm@uiggm.nsc.ru

Трахиты наиболее распространены среди вулканических ассоциаций пород внутриконтинентальных рифтовых структур и океанических островов. Примером служат Восточно-Африканский рифт [Black et al., 1998], Гавайские острова [Cousens et al., 2003] и Канары [Carracedo et al., 2001]. Значительно реже они встречаются в зонах перехода океан-континент, то есть в структурах активных континентальных окраин и развитых островных дуг. В Курило-Камчатской островодужной системе трахиты обнаружены в районе вулканического пояса Срединного хребта Камчатки в строении раннеплейстоценовых вулканов Большой, Нюлкандя и Белоголовский [Вольнец и др., 1984]. Нами в 2005-2010 гг. совместно с сотрудниками ИВиС ДВО РАН и МГУ проведено геологическое доизучение вулканических комплексов вулканов Большой и Белоголовский и получены детальные минералого-геохимические характеристики обнаруженных в их строении трахитов (рис. 1).

Щелочные трахиты указанных вулканов входят в состав пород щелочной базальт–трахит–трахириолит–комендитовой серии. Структура трахитов порфировая, основная масса пород (матрикс) в высокой степени раскристаллизована, вкрапленники представлены (табл. 1) клинопироксеном (Срх), К-На полевыми шпатами (Kfs) и слюдой (Bt). На уровне субфенокристаллов, кроме того, присутствуют амфиболы (Amph), титаномагнетит (TiMgt), ильменит (Ilm) и апатит (Ap). Среди микролитов определены Срх, ортопироксен (Орх), Amph, циркон, бадделит, Ap, TiMgt, Ilm, а также La-Ce содержащие минералы группы шевкинита близкие по составу к дингдаохенгиту-(Ce), и в меньшей степени маониупенгиту-

(Ce), имеющим формулы $(Ce,La)_4Fe^{2+}(Ti,Fe^{2+},Mg,Fe^{3+})_2Ti_2Si_4O_{22}$ и $(REE,Ca)_4(Fe^{3+},Ti,Fe^{2+})(Ti,Fe^{3+},Fe^{2+},Nb)_4Si_4O_{22}$, соответственно (табл. 2). Это подтверждается присутствием в обнаруженных TR-содержащих силикатах значимых концентраций Nb. Из-за отсутствия данных рентгеноструктурного анализа это сходство, тем не менее, недостаточно для отнесения минералов к той или иной разновидности. Вкрапленники полевых шпатов представлены анортоклазами и Na-санидинами ($Or_{19-48}; Ab_{43-70}An_{0-11}$) (рис. 2). Микролиты, субфенокристаллы и вкрапленники Kfs не зональны и не имеют существенных различий по составу. Вкрапленники Срх, напротив, зональны с повышением ферросилитовой составляющей от центра к краю кристаллов ($Wo_{36-45}Fs_{21-50}$). На классификационной диаграмме точки составов Срх соответствуют полям авгита и ферроавгита. С помощью

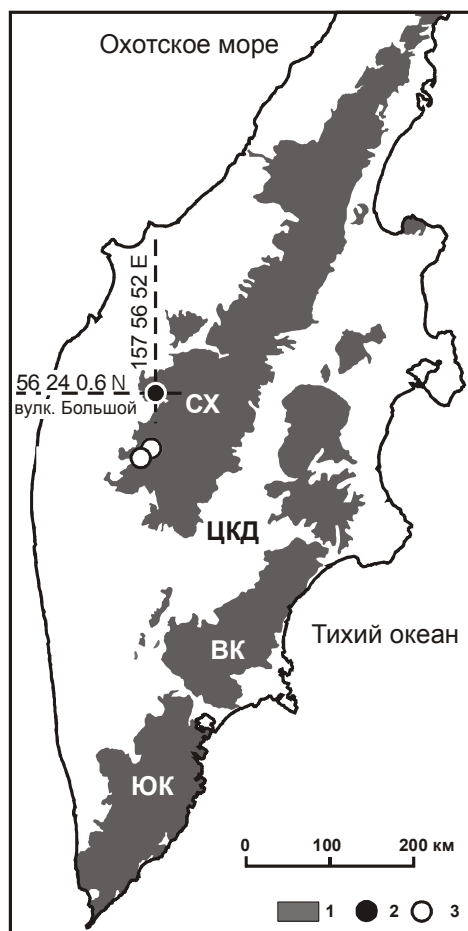


Рис. 1. Схема расположения проявлений трахитов на территории островодужной системы Камчатки.
1 – вулканические пояса, 2 – вулкан Большой, 3 – вулканы Белоголовский и Нюлкандя.

эмпирических геотермобарометров [Putirka, 2008] были получены данные о температуре кристаллизации вкрапленников ($T=1045-1072^{\circ}\text{C}$, $P=9-14.9$ кбар) и микролитов ($969-976^{\circ}\text{C}$).

Таблица 1.

Представительные анализы минералов трахита вулкана Большой (мас. %).

Минерал	Cpx		Opx	Kfs		Mgt	Ilm		Bt ³	Amph	
	В	М	М	В	М	М	М	М	В	М	М
SiO ₂	51.54	49.31	48.50	63.65	66.75	0.36	0.28	0.00	36.30	52.03	45.93
TiO ₂	0.28	0.65	0.17	20.75	19.10	18.55	51.44	48.32	7.47	0.58	1.78
Al ₂ O ₃	0.89	0.34	0.00	0.21	0.74	0.42			14.10	1.51	2.32
Fe ₂ O ₃	2.81	2.71	1.24			31.67	5.57	4.98		4.97	10.93
FeO	11.76	1.74	1.24			47.30	40.42	43.40	11.76	8.12	10.75
MnO	1.10	1.74	2.25			1.45	1.60	2.03	0.00	0.83	0.87
MgO	11.34	8.71	12.42				2.55	0.36	15.92	16.05	11.28
CaO	20.34	16.44	4.30	2.41	0.27					8.12	7.68
Na ₂ O	0.59	0.63	0.27	8.01	7.36				1.06	4.43	3.75
K ₂ O				3.51	6.48				8.14	0.87	0.93
Nb ₂ O ₅								2.45			
Сумма	100.4	98.5	96.0	100.7	98.5	99.8	101.9	101.5	96.1	97.5	96.2
Wo/An	43.0	36.8	9.9	1.3	11.4						
En/Ab	33.4	27.1	39.7	36.2	19.8						
Fs/Or/Fe#	23.6	36.1	50.4	62.5	68.8	100.0	91.2	98.7	29.3	31.9	51.6

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории рентгеноспектрального анализа ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН на электронном сканирующем микроскопе JSM-6510LV с EDS INCA Energy-350+. Фазы: в – вкрапленник, м – микролит. Для Bt дано общее Fe в виде FeO.

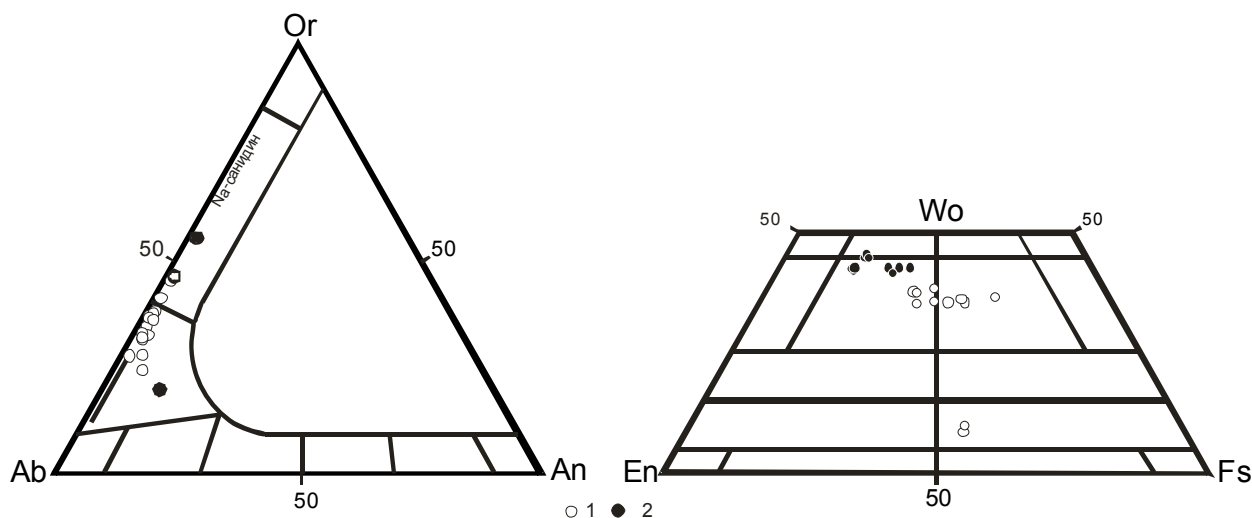


Рис. 2. Составы пироксенов и полевых шпатов трахитов вулкана Большого. 1 – микролиты; 2 – вкрапленники.

Микролиты Орх отвечают по составам пижониту ($\text{Wo}_{8-9}\text{Fs}_{50}$). Слюды представлены не зональным Bt ($\text{Mg}_{\#66-70}$). Микролиты ильменитов содержат до 2.5 мас.% Nb. Amph трахитов отвечают по составу рихтериту ($\text{Fe}_{\#} 31.9$ Na 1.2 ф.е) и магнизиальному катафориту ($\text{Fe}_{\#} 51.6$, Na 1.1 ф.е). Обнаружение Na-Ca Amph подтверждает высокую натровую щелочность трахитового расплава и отнесение этих пород к щелочной группе. В апатите содержания F достигают 2.9-5.1 мас.%.

Сравнение распределения магматофильных элементов для трахитов различных геодинамических обстановок показывает, что трахиты вулканов Большого и Белоголовского обладают характеристиками сходными с трахитами океанических островов и внутриконтинентальных рифтовых зон (рис. 3).

Таблица 2.

Составы (мас.%) и кристаллохимические формулы (ф.е.) TR-содержащих минералов из трахитов вулкана Большого

№ п/п	1	2	3	4
SiO ₂	18.80	18.98	18.51	19.17
TiO ₂	16.56	16.36	15.86	15.91
Al ₂ O ₃	н.о.	н.о.	0.32	0.40
FeO	8.15	8.14	6.72	8.07
Fe ₂ O ₃	2.47	2.77	4.65	3.02
MgO	н.о.	н.о.	0.25	н.о.
CaO	4.31	4.30	3.47	3.75
K ₂ O	н.о.	н.о.	0.17	0.12
Ce ₂ O ₃	20.30	19.60	20.31	20.50
La ₂ O ₃	15.83	16.58	15.91	14.27
Pr ₂ O ₃	0.00	0.00	1.25	1.22
Nd ₂ O ₃	2.95	1.87	2.85	3.27
ThO ₂	0.65	0.66	0.99	0.67
ZrO ₂	1.85	2.07	1.15	1.58
Nb ₂ O ₅	2.98	2.76	2.63	2.92
Сумма	94.85	94.10	95.04	94.87
K			0.046	0.032
Ce	1.577	1.525	1.585	1.588

	1	2	3	4
La	1.239	1.300	1.251	1.114
Pr			0.097	0.094
Nd	0.224	0.142	0.217	0.247
Ca	0.980	0.979	0.793	0.850
Th	0.031	0.032	0.048	0.032
A(4)	4.1	4.0	4.0	4.0
Fe ⁺²	1.0	1.0	1.0	1.0
Fe ⁺²	0.446	0.448	0.198	0.428
Fe ⁺³	0.394	0.444	0.745	0.481
Ti	0.643	0.615	0.542	0.532
Al			0.080	0.100
Nb	0.286	0.265	0.253	0.279
Zr	0.191	0.215	0.120	0.163
Mg			0.079	
B(2)	2.0	2.0	2.0	2.0
Ti	2.0	2.0	2.0	2.0
Si	4.0	4.0	3.9	4.1
ΣK	13.0	13.0	13.0	13.0
ΣA	22.0	22.0	22.0	22.0

Примечание. Разделение FeO и Fe₂O₃ рассчитано по стехиометрии минералов. ΣK – сумма катионов, ΣA – сумма анионов.

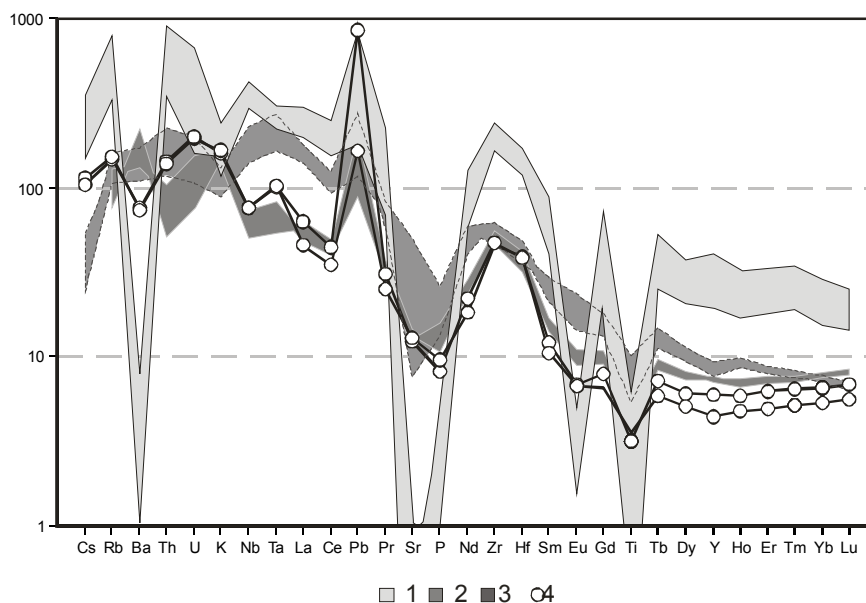


Рис 3. Диаграмма распределения магматофильных элементов в трахитах различных геодинамических обстановок.

1 – внутриплитные трахиты (вулкан Пектусан) [Porov et al., 2005], 2 – трахиты Канарских островов [Carracedo et al., 2001], 3 – трахиты вулкана Белоголовского, 4 – трахиты вулкана Большого. Содержания элементов в трахитах (ppm) нормированы на примитивную мантию [Sun S.S., McDonough, 1989].

Максимумы нормированных концентраций высокозарядных элементов (Nb, Ta, Zr, Hf) характерны для трахитов всех отмеченных обстановок. При этом трахиты вулкана Большого и Белоголовского резко выделяются максимумами по Pb и сходны по уровню содержаний многих

элементов с внутриплитными трахитами вулкана Пектусан [Popov et al., 2005], тогда, как по содержаниям U и Th они сходны с трахитами океанических островов. Общей характеристикой трахитов всех рассматриваемых обстановок является наличие минимумов Sr, P и Ti, наиболее ярко проявленных для трахитов внутриплитного типа. Присутствие минимума Ba обнаруживается только у пород вулкана Пектусан и трахитов вулкана Большого. Содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в трахитах Камчатки отличаются более низкими уровнями в сравнении с трахитами океанических островов, что может являться показателем того, что источником расплавов для них служила деплетированная мантия. Европиевый минимум характерен только для внутриплитных трахитов ($Eu^* = 0.2-0.6$), тогда, как для трахитов Камчатки и океанических островов он не столь выражен.

Трахиты Камчатки нельзя однозначно отнести к рифтогенному внутриконтинентальному типу, или к типу океанических островов. Это, вероятно, связано с множественностью источников исходных магм, эволюция которых привела к формированию трахитов этой островодужной системы. Источниками трахитовых расплавов могли быть щелочные базальтоиды переходного типа, широко распространенные в Срединном хребте Камчатки [Волынец, 1993]. Сами щелочные базальты Камчатки, соответственно, также должны были являться продуктами различных мантийных источников. К этим источникам могут быть отнесены надсубдукционная метасоматизированная мантия и мантия EM-I типа. Для того, чтобы объяснить условия взаимодействия этих двух главных источников в условиях островодужной системы Камчатки, нам необходимо предполагать субдукционное окно (slab window). Такая структура могла образоваться в момент заложения новой зоны субдукции на Восточной Камчатке в позднем миоцене, с одновременным отмиранием палеозоны субдукции плиты Кула под Срединным хребтом. Начало погружения плиты Кула в астеносферную мантию и, вероятно, ее разрушение могло привести к образованию такого субдукционного окна. Трахиты, как и ассоциирующие с ними комендиты, явились крайним выражением процессов дифференциации поднимающейся щелочно-базальтовой магмы. В целом вещественными признаками трахитов Камчатки можно назвать высокую Na щелочность, низкие содержания Ti, P, Sr, высокие содержания Pb и проявление уникальной редкоземельной минерализации.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-05-01009_a и Интеграционного проекта СО РАН № 79.

Литература

Волынец О.Н., Пополитов Э.И., Патока М.Г., Аношин Г.Н. Две серии лав повышенной щелочности в позднекайнозойской вулканической зоне Срединного хребта Камчатки // Доклады АН СССР. 1984. Т. 274 № 5. С. 1185-1188.

Волынец О.Н. Петрология и геохимическая типизация вулканических серий современной островодужной системы. Автореф. дис. д-ра геол.-минерал. наук. М. 1993. – 67 с.

Black S., Macdonald R., Barreiro B.A., Dunkley P.N., Smith M. Open system alkaline magmatism in northern Kenya: evidence from U-series disequilibria and radiogenic isotopes // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1998. V. 131. № 4. P. 364-378.

Carracedo J. C., Badiola E. R., Guillou H., de la Nuez J., Perex Torrado F. J. Geology and volcanology of la Palma and el Hierro, western Canaries // Estudios Geol. (Madrid). 2001. V. P. 175-273.

Cousens, B.L., Clague, D.A., and Sharp, W.A. Chronology, chemistry, and origin of trachytes from Hualalai volcano, Hawaii // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2003. V. 4. 1078, 27 PP.

Popov V.K., Sakhno V.G., Kuzmin Ya.V., Glascock, Choi B.K. Geochemistry of Volcanic Glasses from Parktusan volcano // Doklady Earth Science. 2005. V. 403. № 5. P. 803-807.

Putirka, K. D. Thermometers and barometers for volcanic systems // Rev. Mineral. Geochem. 2008 V. 69. P. 61-120.

Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implication for mantle composition and processes // Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society special publication. No 2. Blackwell Scientific Publications. 1989. P. 313-346.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИБОРА С МАГНИТНЫМ СЕКТОРОМ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ

Смирнова Е.В., Ложкин В.И., Мысовская И.Н.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск. e-mail: smirn@igc.irk.ru

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) был разработан в 1980 годах специально для анализа геологических проб. К настоящему времени – это наиболее эффективный высокочувствительный метод анализа, позволяющий одновременно определять почти все химические элементы с низкими пределами обнаружения (ПО) и широким диапазоном концентраций до 8-9 порядков в рамках одного измерения. Несмотря на то, что твердые пробы, газы и жидкости могут быть анализированы с помощью ИСП-МС, наиболее низкие ПО наблюдаются при введении в плазму растворов проб. Требования к обеспечению качества анализа включают аспекты пробоподготовки, калибровки, минимизации интерференций и матричного эффекта, а также «чистоты» реагентов и лабораторного оборудования.

Современные методы ИСП-МС анализа используют масс-спектрометры (МС) квадрупольные или с магнитным сектором высокого разрешения. Преимуществами квадрупольных ИСП-МС является более низкая коммерческая стоимость, высокая скорость анализа, возможность автоматизации и несложность в обслуживании прибора. В то же время пределы обнаружения для них на 2-3 порядка величины выше [Linge, Jarvis, 2009] и недостаточны для определения примесных элементов в таких типах горных пород, как ультраосновные, кварциты, известняки, сподуменовые пегматиты и другие, требующие для анализа величин ПО на уровне нг/г. Для анализа подобных пород, а также некоторых минералов, предпочтительнее использовать ИСП-МС приборы с магнитным сектором. Наряду с чрезвычайно низкими пределами обнаружения они дают возможность практически полностью исключить интерференции за счет регистрации ИСП-МС сигнала в режимах среднего и высокого масс разрешений, предусмотренных в приборе.

Задача настоящей работы состояла в исследовании аналитических возможностей высокочувствительного МС прибора *ELEMENT2 (Finnigan MAT, Germany)* с целью их эффективного использования при разработке методики, позволяющей определять следовые и ультраследовые содержания таких важных для геохимии элементов, как редкоземельные (РЗЭ), высокозарядные (Nb, Ta, Zr, Hf, Th, U, Y и Sc), Rb, Sr, Ba и некоторые другие. В связи с этим необходимо было оценить во всех трех режимах масс разрешения (R) – низкого LR (**L**ittle), среднего MR (**M**edium) и высокого HR (**H**igh) – следующие характеристики: уровень основных интерференций, стабильность ИСП-МС сигнала в течение всего дня измерений, возможные проявления матричных эффектов, пределы обнаружения и на этой основе выбрать оптимальные режимы прибора.

Экспериментальная часть.

Экспериментальные исследования выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения *ELEMENT2* с использованием заземляющего электрода. Операционные параметры – стандартные для этого МС. Чувствительность ИСП-МС сигнала в LR составляет 1 000 000 имп./с на 1 нг/мл In. В режимах MR и HR она существенно уменьшается (соответственно в 20 и ~ 90 раз). Разрешение (M/ΔM) при LR, MR и HR равно 300, 4000, 10000, где M – массовое число изотопа, ΔM – разность массовых чисел между двумя соседними пиками. Для сравнения: квадрупольные масс-спектрометры по разрешающей способности соответствуют низкому разрешению – LR, и имеют ниже чувствительность: ~ 50 000 имп./с на 1 нг/мл In (что приблизительно соответствует режиму MR). Внутренний стандарт – ¹⁰³Rh (2 нг/мл). Используемые для экспериментов растворы

готовили путем последовательного разбавления сертифицированных многоэлементных растворов (Spex, США.) Кислотность растворов – 2-3% HNO₃. В работе использовали воду, очищенную с помощью аппарата Millipore-ELIX-3 (Millipore SA, Франция). Другие детали пробоподготовки, в том числе процедуры разложения стандартных образцов (СО), описаны нами в работе [Smirnova, 2003].

Изотопы, спектральные помехи и выбор разрешения

Таблица 1.

Основные наложения на предпочтительные изотопы определяемых элементов
(в скобках даны требуемые режимы разрешения по массам MR или HR).

m/z	Элемент (А, %)	Основные наложения
45	Sc (100)	²⁹ Si ¹⁶ O (MR), ⁹⁰ Zr ⁺⁺ (>HR)
85	Rb (72.17)	⁴⁸ Ti ³⁷ Cl (>HR), ⁵⁰ Ti ³⁵ Cl (>HR), ⁵⁰ Cr ³⁵ Cl (>HR), ⁴⁹ Ti ³⁶ Ar (>HR), ⁴⁵ Sc ⁴⁰ Ar (>HR)
86	Sr (9.86) Kr (17.37)	⁴⁰ Ca ³⁷ Cl (HR), ⁴² Ca ³⁵ Cl (>HR)
88	Sr (82.58)	⁷² Ge ¹⁶ O (HR), ⁴⁸ Ti ⁴⁰ Ar (>HR), ⁵¹ V ³⁷ Cl ⁵² (>HR), ⁵² Cr ³⁶ Ar (>HR)
89	Y (100)	⁷³ Ge ¹⁶ O (HR), ⁴⁹ Ti ⁴⁰ Ar (>HR), ⁵⁴ Fe ³⁵ Cl (>HR), ⁸⁸ Sr ¹ H (>HR)
90	Zr (51.45)	⁷⁴ Ge ¹⁶ O (HR), ⁵⁴ Fe ³⁶ Ar (>HR), ⁵⁵ Mn ³⁵ Cl (>HR), ⁵⁰ Ti ⁴⁰ Ar (>HR), ⁵⁰ Cr ⁴⁰ Ar (>HR)
93	Nb (100)	⁵⁷ Fe ³⁶ Ar (>HR), ⁵⁶ Fe ³⁷ Cl (>HR), ⁵⁸ Ni ³⁵ Cl, (>HR), ⁵³ Cr ⁴⁰ Ar (>HR)
135	Ba (6.592)	⁹⁵ Mo ⁴⁰ Ar (MR)
138	Ba (71.7) La (0.09) Ce (0.25)	¹²² Sn ¹⁶ O (>HR)
151	Eu (47.82)	¹³⁵ Ba ¹⁶ O (HR)
157	Gd (15.68)	¹⁴¹ Pr ¹⁶ O (HR)
158	Gd (24.87)	¹⁵⁸ Dy (>HR), ¹⁴² Ce ¹⁶ O (HR), ¹⁴² Nd ¹⁶ O (HR)
160	Gd (21.90)	¹⁶⁰ Dy (>HR), ¹⁴⁴ Nd ¹⁶ O (HR), ¹⁴⁴ Sm ¹⁶ O (HR)
159	Tb 100.0	¹⁴³ Nd ¹⁶ O (HR)
162	Dy 25.53	¹⁴⁶ Nd ¹⁶ O (HR)
163	Dy 24.97	¹⁴⁷ Sm ¹⁶ O (HR)
165	Ho 100.0	¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O (HR)
166	Er 33.41	¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O (>HR), ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O (HR)
167	Er 22.94	¹⁵¹ Eu ¹⁶ O (HR)
169	Tm 100.0	¹⁵³ Eu ¹⁶ O (HR)
172	Yb 21.82	¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O (HR)
173	Yb 16.13	¹⁵⁷ Gd ¹⁶ O (HR)
175	Lu 97.41	⁵⁹ Tb ¹⁶ O (HR)
178	Hf (27.14)	¹³⁸ Ba ⁴⁰ Ar (MR), ¹⁶² Dy ¹⁶ O (MR)
181	Ta (99.99)	¹⁴¹ Pr ⁴⁰ Ar (MR)

Примечание. А – природная изотопная распространенность (%)

Одним из существенных ограничений ИСП-МС метода являются спектральные помехи (интерференции), вызванные присутствием в плазме ионов, имеющих те же значения *m/z* (отношение массы иона к его заряду), что и определяемый элемент (аналит). Наложения масс-спектров одно- или двухзарядных ионов различных элементов и/или их полиатомных ионов на спектры изотопов аналитов могут давать существенные систематические погрешности (завышение результатов анализа) и приводить к ухудшению пределов обнаружения.

К настоящему времени благодаря многочисленным исследованиям разных авторов обозначен круг приоритетных изотопов для определения всех элементов, однако, даже они имеют существенные интерференции. В табл. 1. приведены основные спектральные

наложения ионов мешающих компонент на аналитические изотопы элементов: Sc, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, РЗЭ, Hf и Ta (не даны изотопы ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , $^{143}, ^{146}\text{Nd}$, $^{147}, ^{149}\text{Sm}$, ^{232}Th и ^{238}U – практически свободные от интерференций). Видно, что для большинства изотопов исследуемых элементов необходимо высокое разрешение, однако, в режиме HR чувствительность ИСП-МС сигнала существенно уменьшается по сравнению с MR – интенсивность определяемого элемента при следовых и ультраследовых содержаниях становится близка к фону. Кроме того, некоторые интерференции не значимы при низких содержаниях мешающих компонент. Поэтому на практике оптимальный режим разрешения обычно выбирается индивидуально в зависимости от соотношений концентраций мешающего и определяемого элементов.

Стабильность аналитического сигнала.

На рис.1 показан дрейф в MR и HR нормализованной интенсивности ($I_{\text{изотоп}}/I_{\text{Rh}}$) через каждые 30 мин в течение трех часов при измерении СО JGb-1 (автоклавное разложение, фактор разбавления – 2000 раз).

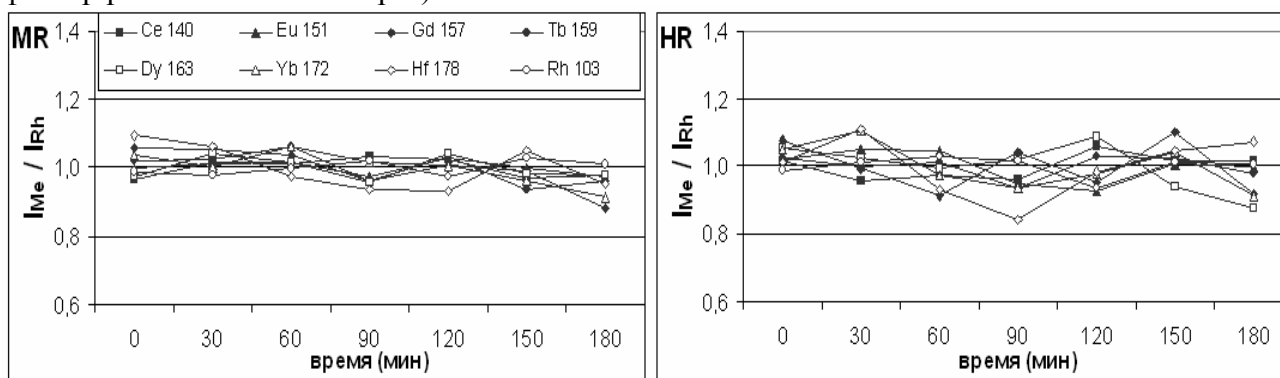


Рис 1. Временной дрейф в режимах MR и HR относительной интенсивности ($I_{\text{изотоп}}/I_{\text{Rh}}$) некоторых изотопов РЗЭ для раствора JGb-1. Значения интенсивностей каждого изотопа нормализованы к их средней величине.

Как видно из рис. 1, стабильность нормализованной интенсивности, определенная как $(I_{\text{изотоп}}/I_{\text{Rh}}) / (I_{\text{изотоп}}/I_{\text{Rh}})_{\text{средн}}$, в HR хуже, чем в MR, поэтому в рутинном анализе высокое масс разрешение следует использовать только в случаях значительных интерференций.

Матричный эффект

Макрокомпоненты проб, такие, как K, Na, Ca, Mg и некоторые другие, могут влиять на ИСП-МС интенсивность примесных элементов (так называемый матричный эффект). В настоящей работе на примере стандартного образца гранита СГ-4, имеющего содержание K + Na ~9%, испытано влияние щелочей на величину аналитического сигнала в зависимости от их концентрации в растворе. Химическая подготовка образца СГ-4 выполнялась в открытых системах (кислоты HF-HNO₃-HClO₄) с первоначальным фактором разбавления (ФР) = 600. Путем последовательного разведения раствора деионизованной водой величина ФР возрастала в ряду – 800, 1500, 5000 и 10000 раз. Очевидно, при (ФР) = 10000, когда концентрация K + Na составляет всего ~9 мкг/г, матричный эффект не должен проявляться: найденное содержание примесных элементов в пределах погрешности соответствует аттестованному значению.

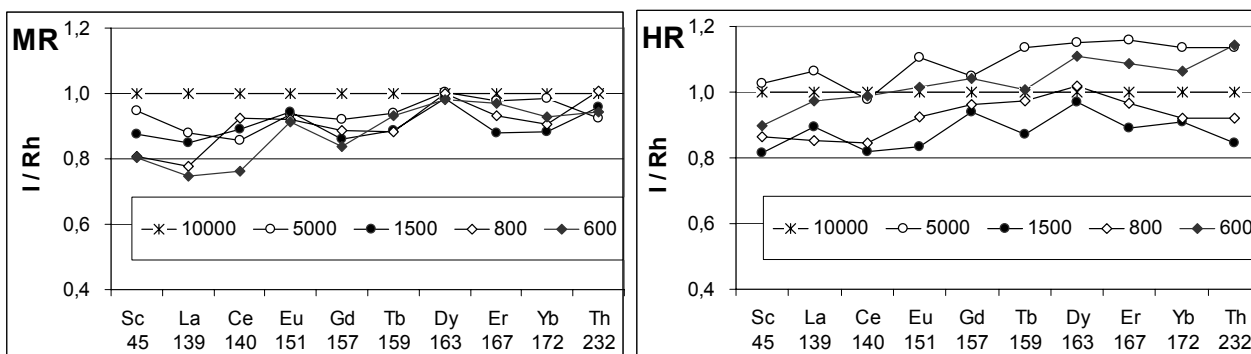


Рис.2 Интенсивности (I/R_h), как отношение к $(I/R_h)_{\Phi P=10000}$, изотопов некоторых элементов при среднем MR и высоком HR разрешениях: $\Phi P = 600, 800, 1500, 5000$ и 10000 .

Из рис. 2 видно: по сравнению с контрольным измерением ($\Phi P=10000$) при регистрации в режиме MR происходит занижение интенсивности – более существенное для изотопов с низкими массами, в то же время для HR наблюдается как увеличение, так и уменьшение интенсивности. Однако, в обоих случаях эти отклонения $I/I_{\Phi P=10000}$ не превышают $\pm 20\%$ (немногим больше лишь в MR для ^{139}La и ^{141}Ce при $\Phi P=600$). Оптимальным является разбавление раствора в 5000 раз для MR и в 1500 раз для HR.

Пределы обнаружения

В табл. 2, в качестве примера, представлены пределы обнаружения (ПО), оцененные по 3σ критерию, при разложении образцов в автоклаве ($\Phi P=2000$). Там же приведены аттестованные содержания мкг/г в стандартном образце перидотита JP-1. Как следует из этой таблицы, величины ПО даже в HR достаточны для анализа ультраосновных пород.

Таблица 2. Пределы обнаружения при автоклавном разложении

Выводы.

Использование высокого разрешения прибора *ELEMENT2* необходимо при: а) требуемом масс разрешении изотопа ($M/\Delta M$) > 4000 и б) высоком содержании влияющих компонент. Следует также учитывать, что в HR происходит ухудшение величин ПО и стабильности измерения ИСП-МС сигнала. Поэтому оптимальные режимы масс разрешения выбираются на этапах ИСП-МС измерений и расчетах концентрации конкретно для каждого изотопа с учетом содержания мешающего и определяемых элементов.

Элемент (изотоп)	Содержание в JP-1, мкг/г	ПО, мкг/г		
		LR	MR	HR
^{141}Pr	0.0089	0.0009	0.0020	не изм.
^{151}Eu	0.0025	0.0006	0.0019	0.0021
^{157}Gd	0.0096	0.0012	0.0038	0.0074
^{159}Tb	0.0021	0.0006	0.0008	0.0010
^{163}Dy	0.018	0.0010	0.0020	0.0033
^{165}Ho	0.0036	0.0004	0.0010	не изм.
^{169}Tm	0.0024	0.0005	0.0007	не изм.
^{172}Yb	0.021	0.0008	0.0025	0.0036
^{178}Hf	0.13	0.003	0.006	0.007
^{238}U	0.012	0.0013	0.0014	не изм.

Литература

Linge K.L., Jarvis K. E. Quadruple ICP-MS: Introduction to instrumentation measurement techniques and analytical capabilities // *Geostandards and geoanalytical research*. V.33. N4. 2009. P. 445-467.

Smirnova E. V., Fedorova I. N., Sandimirova G. P., Petrov L. L., Balbekina N. G. Determination of rare earth elements in black shales by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2003. V. 58. №2. P. 329-340.

**ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ, ГЕОХРОНОЛОГИЯ И
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ПРИЛОЖЕНИИ
К ПРОЦЕССАМ МАНТИЙНО-КОРОВОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЕЩЕСТВА И
РУДОГЕНЕЗА**

Nd-Sr-O ИЗОТОПИЯ МЕЛ-ПАЛЕОГЕНОВЫХ ГРАНИТОИДОВ ПРИМОРЬЯ

Валуй Г.А., Москаленко Е.Ю.

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток,
e-mail: gvalui@mail.ru*

Изотопные составы Nd, Sr и кислорода широко используются для изучения влияния коровой контаминации на состав первичных расплавов при образовании гранитных магм [Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Фор, 1989; Покровский, 2000].

Объектами исследования явились в основном позднемеловые-палеогеновые магнетитовые гранитоиды приморской серии – Оприченский, Дальнегорский, Бринеровский, Владимирский, Ольгинский и Валентиновский массивы (Восточный Сихотэ-Алинь), образовавшиеся в надсубдукционной геодинамической обстановке, альбсеноманские ильменитовые гранитоиды татибинской серии (Южно-Приморская зона) – Успенский и Ливадийский массивы, а также эоценовые щелочные граниты мыса Орлова, сформировавшиеся в условиях трансформной континентальной окраины, согласно геодинамическим реконструкциям А.И.Ханчука.

Детальная петрогеохимическая характеристика изученных массивов приводится в работах [Валуй, Стрижкова, 1997; Валуй, 2004; и др.].

Измерения изотопного состава Nd и концентрации Sm и Nd методом изотопного разбавления проводилось в ГИН КНЦ РАН (г. Апатиты) по стандартной методике.

Определения Rb, Sr и современных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ производились в лаборатории петрологии и изотопной геохронологии СВКНИИ ДВО РАН (г. Магадан) по стандартной методике. Расчет первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ произведен, исходя из данных Ar-Ar возраста, сделанных ранее.

Установлено, что отношение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в изученных породах изменяется в пределах 0.51234 до 0.51267. Наибольшая величина этого отношения встречается в гранодиоритах Ливадийского массива, наименьшая – в адамеллитах Дальнегорского массива, обнаруживая слабое увеличение этого отношения от ранних основных (диоритов) к более поздним (гранитным) фазам внутри одного интрузива.

Величина ϵNd для изученных пород колеблется от +1.69 (гранодиориты Ливадийского массива) до -5.1 (адамеллиты Дальнегорского массива). Самые большие отрицательные величины ϵNd имеют позднемеловые-палеоценовые породы массивов западной части Восточно-Сихотэ-Алинского вулcano-плутонического пояса – дальнегорские адамеллиты (-5.13), николаевские габбро-диориты (-3.42), а также раннемеловые гранодиориты (-3.29) и граниты (-3.14) Успенского массива южной части Центрально-Сихотэ-Алинского плутонического пояса.

Большинство изученных мел-палеогеновых гранитоидов вулcano-плутонического пояса имеет достаточно низкие значения первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7032-0.7034 для диоритов и гранодиоритов и 0.704-0.706 для гранитов), тогда, как для раннемеловых успенских гранитоидов оно составляет 0.707. Самыми высокими первичными отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ обладают самые молодые эоценовые щелочные граниты мыса Орлова (0.7083). Как было показано ранее [Валуй, Стрижкова, 1997; Валуй, 2004], вкост простираия Восточно-Сихотэ-Алинского вулcano-плутонического пояса происходит углубление магматических очагов от 12-15 км (прибрежная зона) до 18-20 км (Дальнегорский район) и в этом же направлении происходит возрастание первичного отношения ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$): в диоритах Оприченского массива оно составляет 0.7034, тогда, как в габбро-диоритах Николаевского массива 0.7059; в прибрежных гранитах 0.704-0.705, а в дальнегорских адамеллитах 0.706.

На диаграмме « $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ » (рис.1), на которой показаны линии смешения расплавов для пород континентальной коры (гранитов и гранулитов) и континентальных толеитовых базальтов, по [Фор, 1989], точки изученных пород располагаются на продолжении линии «мантийной последовательности», преимущественно в верхней левой

части IV квадранта, тяготея в основном к гиперболе смешения «базальт-гранулит» с небольшой долей последнего в расплаве (около 10%), что может свидетельствовать о происхождении изученных гранитоидов из расплавов, возникших при контаминации мантийных расплавов гранулитами с низкими отношениями $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, обусловленными тем, что гранулиты были обеднены Rb во время их образования.

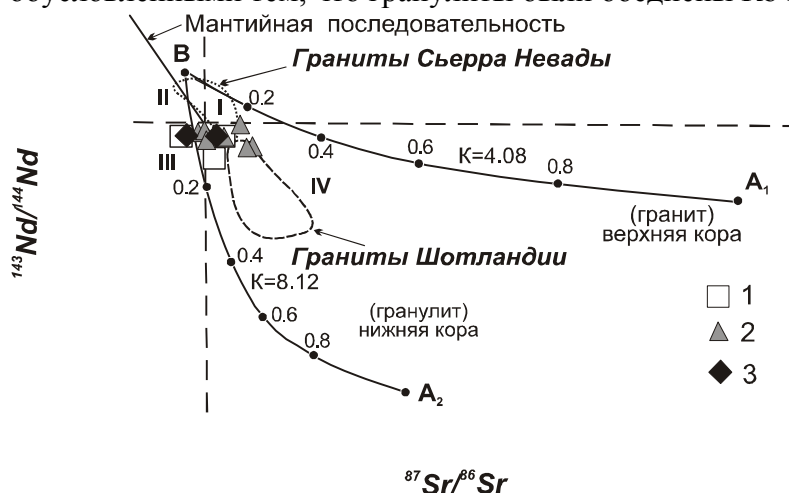


Рис. 1. Зависимость $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для гранитоидов некоторых интрузивов Приморья. Гиперболы смешения для пород континентальной коры (A_1 и A_2) и континентальных толеитовых базальтов (B), смешанных в различных соотношениях, и I – IV по [Фор, 1989] с точками изученных массивов.

Значками обозначены: 1 – гранодиорит, 2 – гранит, 3 – диорит.

Центрально-Сихотэ-Алинского плутонического пояса показывают, что эти породы могли произойти из остаточных твердых фаз резервуара после удаления из него магмы в более ранний период времени [Фор, 1989]. Большая часть изученных образцов имеет отрицательное значение ϵNd , что свидетельствует о том, что они могли произойти путем переработки или ассимиляции древних коровых пород, в которых отношение Sm/Nd было понижено при первоначальном отделении их от хондритового резервуара.

Как отмечает Г.Фор [1989], модельные датировки соответствуют времени в прошлом, когда отношение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в породе было равно этому отношению в CHUR. Модельные Sm-Nd датировки, полученные для изученных образцов, свидетельствуют о том, что материнские расплавы меловых и мел-палеогеновых гранитоидов Приморья могли произойти из магм, контаминированных нижнекоровыми породами протерозойского возраста. Протерозойские породы на территории Приморья обнажаются в пределах Ханкайского массива и представлены биотитовыми и амфибол-биотитовыми гнейсами с прослоями амфиболитов, ϵNd которых равно +3.8 согласно [Мишкин и др., 2000]. Возможно, именно они или продукты их разрушения и послужили источником первичных магм рассматриваемых интрузивов.

Позднемеловые-палеогеновые породы массивов западной части вулканического пояса – Дальнегорские габбро-диориты (обр. В-1554а) и адамеллиты (обр. В-1498-о) и раннемеловые Успенские гранодиориты (обр. В-1342) образовались при контаминации магмой наиболее древних пород (1200-1300 млн лет), а Ливадийские гранодиориты – более «молодых» – (обр. В-29 = 718 млн лет). Самый древний модельный возраст (и видимо нереальный) получен для мусковит-гранатовых гранитов Успенского массива (обр. К-159к $T_{\text{DM-1}} = 3.9$ млрд лет, тогда как их $T_{\text{DM-2}} = 1182$ млн лет).

По мнению ряда исследователей Sr-O-изотопия изверженных пород может быть важным критерием разграничения мантийной и коровой контаминации [James, 1981; Taylor,

Составы наших гранитов занимают на диаграмме рис.1 промежуточное положение между калифорнийскими батолитами и каледонскими гранитами Шотландии. Часть наших анализов смещена влево в III квадрант из-за более низких первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.703$ в отличие от составов некоторых батолитов Сьерра-Невады [Фор, 1989].

Полученные положительные значения ϵNd , обнаруженные для позднемеловых-палеогеновых гранитов восточной части Сихотэ-Алинского вулкано-плутонического пояса – Валентиновского (+0.05 и +0.17) массива и альбсеноманских гранодиоритов Ливадийского интрузива (+1.69) южно-приморской зоны

1978, 1980; Покровский, 2000]. Точки состава пород некоторых массивов были нанесены на диаграмму « $\delta^{18}\text{O} - {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ », (рис. 2). Установлено, что изотопные характеристики гранодиоритов Валентиновского, также, как и адамеллитов Зимнего массива и монзонитов ключа Лапшина, соответствуют таковым расплавов, образованных путем контаминации источника с отношением концентраций Sr в контаминанте 1:5, а граниты Валентиновского и гранодиориты Ливадийского – с соотношением 1:2. Граниты Водораздельного и Успенского массивов татибинской серии по изотопным характеристикам соответствуют модельной линии коровой контаминации с отношением $\text{Sr}(\text{M}):\text{Sr}(\text{K}) = 2:1$, а диориты Опричненского, граниты Владимирского и гранодиориты Успенского и Криничного массивов – вблизи линии коровой контаминации 5:1.

Таким образом, точки всех пород интрузивов Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса (надсубдукционные образования) на этой диаграмме расположены значительно ближе к мантийной координате, чем точки пород массивов татибинской серии (образования трансформной окраины), обнаруживающие большую степень контаминации коровыми породами (рис. 2).

В целом, впервые полученные авторами Nd-Sr-O изотопные характеристики свидетельствуют о том, что позднемеловые-палеогеновые гранитоиды восточной части Восточно-Сихоте-Алинского вулкано-плутонического пояса, формировавшиеся в надсубдукционной геодинамической обстановке, характеризуются более низкими и даже положительными ϵNd , более низкими первичными отношениями ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ в целом по сравнению с гранитоидами западной части вулканического пояса (Дальнегорские адамеллиты и Николаевские габбро-диориты) и раннемеловыми Успенскими (Южно-Приморская зона) и эоценовыми гранитами мыса Орлова, образовавшимися в геодинамической обстановке трансформной окраины, изотопная характеристика которых свидетельствует о более древних модельных возрастах и большей степени контаминации первичных расплавов при их образовании.

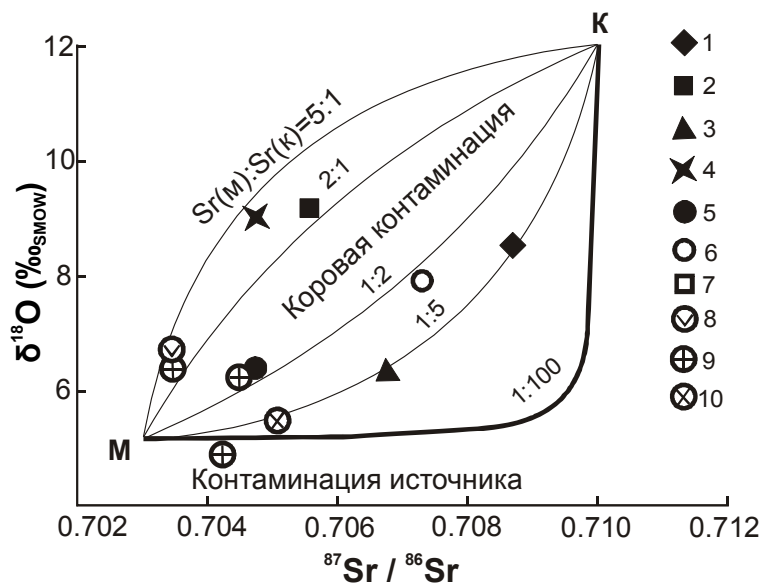


Рис. 2. Модельные Sr - $\delta^{18}\text{O}$ изотопные графики смешения мантийного (М) и корового (К) вещества при разных концентрациях стронция в магме и контаминанте [Тейлор, Мак-Леннан, 1988]. Цифры на линиях – отношения концентраций Sr в мантии или магме к концентрациям в контаминанте. Точки массивов: 1 – монзонит (кл.Лапшина); 2 – гранит (Водораздельный); 3 – адамеллит (Зимний); 4 – гранодиорит (Криничный); 5 – гранодиорит (Ливадийский); 6 – гранит (Гродековский); 7 – гранодиорит и гранит (Успенский); 8 – диорит (Опричненский); 9 – граниты (Владимирский, Валентиновский, Опричненский); 10 – гранодиорит (Валентиновский).

Работа выполнена при поддержке ДВО РАН (грант № 09-3-Ф-08-396).

Литература

- Валуи Г.А. Петрологические особенности гранитоидов Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса // Тихоокеанская геология. 2004. Т. 23. №3. С. 37-51.
- Валуи Г.А., Москаленко Е.Ю., Стрижкова А.А. Новые данные по изотопии кислорода гранитоидов Приморья // Доклады Академии наук. 2008. Т.420. №3. С.363-367.
- Валуи Г.А., Стрижкова А.А. Петрология малоглубинных гранитоидов на примере Дальнегорского района, Приморье. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 199 с.
- Мишкин М.А., Ханчук А.И., Журавлев Д.З. и др. Первые данные по Sm-Nd систематике метаморфических пород Ханкайского массива Приморья // Доклады Академии наук. 2000. Т. 374, №6. С.813-815.
- Покровский Б.Г. Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии // Тр. ГИН. Вып. 535. – М: Наука, МНК «Наука/Интерпериодика», 2000. – 226 с.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. – М.: Мир. 1988. – 289 с.
- Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989. – 590 с.
- James D.E. The combine use of oxygen and radiogenetic isotopes as indicators of crustal contamination // Annual. Rev. Earth. Planet. Sci. 1981.V.9. P.311-344.
- Taylor H.P. Oxygen and hydrogen isotope of plutonic granitic rocks. // Earth and Planet. Sci. Lett., 1978. V.38. P.177-210.
- Taylor H.P. The effect of assimilation of rocks by magmas: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ systematics in igneous rocks //Earth and Planet Sci. Lett. 1980. V. 47. № 2. P. 243-254.

ИЗОТОПИЯ КИСЛОРОДА БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Хлестунова А.Г., Веливецкая Т.А., Округин А.С.

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток,
e-mail: vysotskiy@fegi.ru*

Исследованиями последних десятилетий установлено, что месторождения благородного опала делятся на две большие группы – экзогенные (осадочные) и эндогенные (вулканогенные). Одним из главных критериев такого деления являются структурные характеристики самого благородного опала [Денискина и др., 1987; Smallwood et al., 1997; Ostrooumov et al., 1999; Smallwood, 2000; Fritsch и др., 2001].

Экзогенные благородные опалы со сферическими наноструктурами сложены преимущественно аморфным кремнеземом (опалы А-типа). В эндогенных опалах с волокнистыми, пластинчатыми, леписферными и сетчатыми наноструктурами преобладает кремнезем в виде кристобаллита и тридимита (опалы С - и СТ-типов) [Высоцкий и др., 2009, 2010; Gaillou et al., 2008]. Вероятно, такие различия связаны с температурой образования опалов. Оценить температуру формирования опала можно по соотношению изотопов кислорода. Например, в опале СТ-типа из риолитовых вулканитов Мексики зафиксировано $\delta^{18}\text{O}=13\text{‰}$, что соответствует высокотемпературным условиям, а в австралийских (опал-А из аргиллитов) и словацких (опал-А из андезитовых вулканитов) опалах определены $\delta^{18}\text{O}\sim 31\text{‰}$, указывающие на температуры минерализации менее 45°C [Rondeau et al., 2004; Dowell et al., 2002]. В Новой Зеландии также определены низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ (7.5-8.4‰) в кристобаллит-тридимитовых опалах из почв на вулканической основе и высокие (26.6-26.9‰) – в аморфном опале с «микросферами» из почв на глинах [Wallace, 1991]. В то же время, в

опалах из гидротермальноизмененных вулканитов Японии и США зафиксированы величины $\delta^{18}\text{O}$ в интервале между 6.8‰ и 25.9‰ [Jackson et al., 1977]. Однако систематических сравнительных исследований в этом направлении не проводилось.

Были проведены исследования $\delta^{18}\text{O}$ в благородных опалах Приморья (месторождение Радужное), Австралии, Эфиопии и в современных опалах из гидротерм вулкана Менделеева (о. Кунашир, Курильские острова).

Изотопный анализ кислорода проводился в ДВГИ ДВО РАН. Как известно, кислород присутствует в опалах в разных соединениях. Большая его часть входит в структуру кремнекислородных тетраэдров, однако он присутствует и в кристаллизационной, и в поровой воде, которой насыщен опал. Кислород воды способен к изотопному обмену с метеорными водами в ходе процессов, происходящих уже после формирования опалов. Это приводит к изменению первоначально сформированного изотопного состава кислорода воды в опалах. Для того, чтобы исключить влияние обменного кислорода на результаты изотопных анализов, поровая вода была удалена из исследуемых образцов опала путем их нагрева до температуры плавления с помощью лазера в атмосфере аргона. После этого из переплавленных образцов был выделен кислород нагреванием с помощью инфракрасного лазера (10.6 мкм) в присутствии BrF_5 (~210 торр). После фторирования выделенный кислород был очищен на двух криогенных ловушках с жидким азотом и на поглотителе с KBr . Изотопное измерение проведено на масс-спектрометре MAT-253 с двойной системой напуска. Методика протестирована на международном (NBS – 28) и внутреннем стандартах. Точность измерения для $\delta^{18}\text{O}$ не менее $\pm 0.2\%$. Такой подход позволил нам определять изотопный состав кислорода из кремнекислородных тетраэдров, который соответствует температуре изотопного равновесия при формировании опалов.

Все опалы разбиваются на три группы:

1. Благородные опалы месторождения Радужное показали наиболее легкий изотопный состав кислорода, $\delta^{18}\text{O}$ в среднем составляет $19,2 \pm 0,6\%$. Обычные опалы (не иризирующие) из того же месторождения более обогащены тяжелым изотопом кислорода, среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ составляет $22,1 \pm 1,1\%$.

2. Благородные опалы Эфиопии представляют промежуточную группу в выборке. Среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ в них составляет $26,9 \pm 0,7\%$.

3. Австралийские опалы из месторождения Кубер Педи содержат максимальное количество тяжелого изотопа кислорода. В них $\delta^{18}\text{O}$ в среднем составляет $33,1 \pm 0,3\%$.

Следует отметить, что разброс значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадочных австралийских опалах практически не превышает ошибку определения, тогда, как в гидротермальных опалах Приморья и Эфиопии вариации $\delta^{18}\text{O}$ значительно больше. Это свидетельствует о различии в условиях образования гидротермальных опалов даже в пределах одного месторождения.

Для определения влияния температуры и изотопного состава воды на изотопный состав кислорода опалов были отобраны образцы растворов и опалов из современных гидротерм вулкана Менделеева, о. Кунашир (Курильские острова). Значения изотопного состава воды, отобранной из трех гидротермальных источников, незначительно различаются между собой (рис.1). Полученные нами значения $\delta^{18}\text{O}$ хорошо согласуются с результатами, опубликованными ранее для этого района [Чудаев, 2003]. Однако температура гидротермальных вод сильно варьирует. И такие же широкие вариации наблюдаются в изотопии кислорода минералов, кристаллизующихся из этих гидротерм.

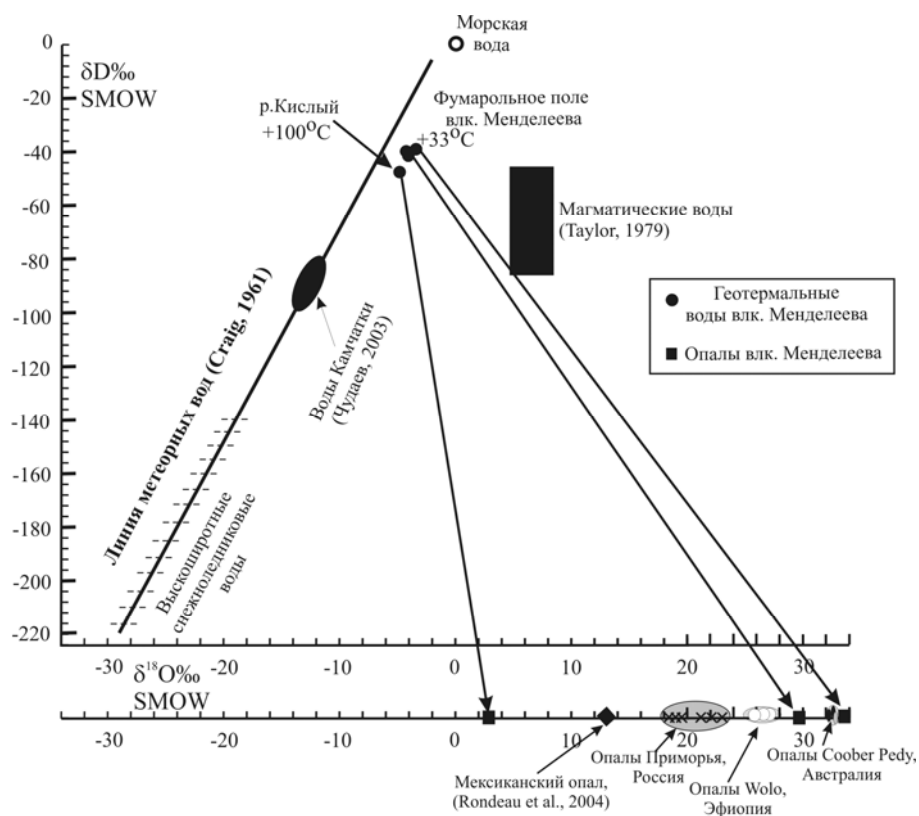


Рис. 1. Изотопные отношения в геотермальных водах и опалах.

Стрелками соединены составы геотермальных растворов вулкана Менделеева (о. Кунашир, Курильские острова) и опалов, выпавших из этих растворов. Цифрами показана температура геотермальных вод на поверхности. Области метеорных и магматических вод по [Craig, 1961; Taylor, 1979.]

В теплых минеральных источниках, с температурой чуть выше 30°C, кристаллизующиеся из раствора силикатные минералы значительно обогащены тяжелым изотопом кислорода, по сравнению с водой, из которой они осаждались. В горячих источниках, где температура воды на поверхности 100 °C, разделение изотопов кислорода между минералом и раствором значительно меньше. По соотношению изотопов высокотемпературный опал приближается к составу гидротермального раствора, из которого он кристаллизовался.

Экстраполяция данных по зависимости изотопии кислорода современных опалов от температуры раствора (рис.1) позволяет оценить температуру кристаллизации древних опалов. Для опалов Кубер Педи можно предполагать температуры кристаллизации в пределах 30-33 °C. Для опалов Эфиопии температура была более высокой, в интервале 35-40°C. Наиболее высокой была температура у Приморских опалов – в интервале 50-70 °C. Причем благородные опалы кристаллизовались из более высокотемпературных растворов, чем обычные.

Последнее согласуется с ранее опубликованными результатами по наноструктуре опалов [Высоцкий и др., 2009, 2010]. В благородных опалах месторождения Радужное влияние термальных эффектов привело к формированию двумерных фотонных зон, созданных сетками, ячейки которых образовались в результате термальных эффектов по принципу «ячеек Бенара». Понижение температуры препятствует образованию этих ячеек и, соответственно, сетчатых фотонных зон и эффекта опалесценции.

Таким образом, соотношение изотопов кислорода в опалах может служить критерием оценки температуры их образования. Низкотемпературные экзогенные опалы обладают относительно «тяжелым» изотопным составом кислорода, независимо от того, в каких породах они сформировались – осадочных или вулканогенных. Примером могут служить австралийские и словацкие опалы А-типа. Напротив, эндогенные опалы характеризуются

более «легким» изотопным составом кислорода, значение которого зависит от температуры осаждения из раствора. Чем выше температура раствора, тем «легче» изотопный состав кислорода выпадающего из него опала и тем ближе он к изотопному составу кислорода самого гидротермального раствора.

Литература

Высоцкий С.В., Баркар А.В., Курявый В.Г., Чусовитин Е.А., Карабцов А.А., Сафронов П.П. Гидротермальные благородные опалы: проблемы строения и генезиса // Записки РМО. 2009. №6. С. 62-70.

Высоцкий С.В., Галкин Н.Г., Баркар А.В., Чусовитин Е.А., Карабцов А.А. Гидротермальные благородные опалы месторождения Радужного (северное Приморье): природа опалесценции // Тихоокеанская геология. 2010. Т.29. №4. С. 82-90.

Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы. – Новосибирск: Наука. 1987. – 183 с.

Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальнаука. 2003. – 215 с.

Craig H.I. Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. № 133. P.1702-1703.

Dowell K, Mavrogenes J., McPhail D.C. and Watkins J. Origin and timing of formation of precious opal nobbies at Lightning Ridge In: Roah, I.C. (editor) Regolith and landscapes in Eastern Australia, 2002. CRC LEME. P.18-20.

Fritsch E., Mihut L., Baibarac M., Baltog I., Ostrooumov M., Lefrant S., Wery J. Luminescence of oxidized porous silicon: Surface-induced emissions from disordered silica micro- to nanotextures // J. Appl. Physics. 2001. V. 90. № 9. P. 4777-4782.

Gaillou E., Fritsch E., Aguilar-Reyes B., Rondeau B., Post J., Barreau A., Ostrooumov M. Common gem opal: An investigation of micro- to nano-structure // American Mineralogist. 2008. V. 93. P. 1865-1873.

Jackson M.L., Clayton R.N., Fujii N. and Henderson J.H. Cristobalite morphology and oxygen isotopic composition variation under hydrothermal alteration // Clays and Clay Minerals, 1977, V. 25, p.31-38.

Ostrooumov, M., Fritsch, E., Lasnier, B., Lefrant, S. Spectres Raman des opales: aspect diagnostic et aide à la classification. Eur. J. Mineral., 1999, V.11, p. 899-908.

Rondeau, B., Fritsch, E., Guiraud, M., Renac, C., Opals from Slovakia («Hungarian» opals): a reassessment of the conditions of formation // European Journal of Mineralogy, 2004, V.16, p. 789-799

Smallwood, A. A preliminary investigation of precious opal by laser Raman spectroscopy. Australian gemmologist, 2000, V. 20, p. 363-266.

Smallwood, A., Thomas, P.S., Ray, A.S. Characterization of sedimentary opals by Fourier transform Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta A, 1997, V. 53, p. 2341-2345.

Taylor HP, Jr. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. In: Barnes HL, editor. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons; 1979. p. 236-277.

Wallace R.C. The mineralogy of the Tokomaru silt loam and the occurrence of cristobalite and tridymite in selected North Island soils.// New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 1991, Vol. 34: 113.

ГЕОХИМИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ КОРУНДОНОСНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ СЕВЕРНОЙ КАРЕЛИИ.

Высоцкий С.В.¹, Игнатъев А.В.¹, Левицкий В.И.², Нечаев В.П.¹, Веливецкая Т.А.¹, Яковенко В.В.¹

¹*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток,
e-mail: vysotskiy@fegi.ru*

²*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск*

Земные породы и минералы обычно обогащены изотопом ^{18}O относительно современной морской воды, т.е. имеют положительные значения $\delta^{18}\text{O}$. Большинство силикатных пород характеризуется значениями $\delta^{18}\text{O}$ от +4 до +15 ‰ относительно SMOW. Однако в разных местах мира существуют районы, где эта закономерность нарушается. В настоящее время известен ряд геологических объектов с $\delta^{18}\text{O}$ SMOW аномально ниже типично магматогенных (<<5‰). Например, в Исландии изучены системы гидротермальных изменений (пропилитизации) кайнозойских вулканитов (базальтов, гиалокластитов, риолитов), в которых локальные аномалии с очень низкими $\delta^{18}\text{O}$ (до -13‰ в эпидоте) и δD (до -125‰ в эпидоте) в зонах разломов сочетаются с малыми по уровню (несколько промилле ниже мантийных) понижениями этих показателей в больших объемах (десятки куб. км) лав [Hattori and Muehlenbachs, 1982]. Локальные аномалии связываются с прямым воздействием метеорных вод, вовлеченных в гидротермальную циркуляцию до глубин не менее 2 км [Hattori and Muehlenbachs, 1982; Pope et al., 2009], а большеобъемные – с ассимиляцией магмами больших объемов ранее гидротермальноизмененных пород, в частности гиалокластитов [Bindeman et al., 2008]. Характерно, что отрицательные значения $\delta^{18}\text{O}$ обнаружены исключительно в чисто гидротермальных минералах и метасоматитах. Минералы же, кристаллизующиеся в магмах (оливин, плагиоклаз), показывают только незначительные понижения $\delta^{18}\text{O}$.

Аномально низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ обнаружены и в более древних породах, таких, как метаморфизованные меловые вулканиты Антарктиды и Новой Зеландии, триасовые метаморфические комплексы высоких и сверхвысоких давлений орогенного пояса Dabieshan-Sulu в центральном Китае, кембрий-ордовикские метаморфические комплексы высоких и сверхвысоких давлений Кокчетавского массива, неопротерозойские метаморфические комплексы высоких давлений Беломорского орогена [Яковенко и др., 2007, Устинов и др., 2008]. Как правило, всем аномалиям присущ локальный характер, их площадь не превышает десятков квадратных километров, за пределами которых кислород имеет нормальный изотопный состав в породах, однотипных аномальным. Во всех этих случаях изотопная аномалия связывается с влиянием метеорных вод.

Корундовые проявления северной Карелии стоят несколько особняком в ряду этих аномальных объектов, поскольку обладают как самыми низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (до -26‰ в гранате) и δD (до -216‰ в амфиболе), так и достаточно широкими вариациями отношений изотопов от проявления к проявлению. Кроме того, аномальная зона приурочена к породам одной толщи (чупинской) и дискретно фиксируется на протяжении нескольких сотен километров. Породы толщи метаморфизованы при высоких температурах и давлениях и образованы на ранних этапах развития Земли. Образование пород протолита оценивается почти в 3.0 млрд лет, а корундовых проявлений в 1.9-1.8 млрд лет [Бибикова и др., 2004; Серебряков, Русинов, 2004; Bindeman et al., 2011].

Все исследователи сходятся во мнении, что экстремально низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ в минералах корундовых пород свидетельствуют об участии в их генезисе метеорных вод, прошедших неоднократное изменение фазового состояния (жидкость-пар) в холодных климатических условиях. Были выдвинуты две конкурирующие модели образования корундоносных пород:

1. Корундоносные породы образовались по фрагментам древних кор выветривания, содержащих метеорный флюид, обогащенный «легким» кислородом, в результате

высокоградного метаморфизма на рубеже 2750-2720 млн. лет [Крылов, 2008; Крылов и др., 2011].

2. Корундоносные породы были сформированы по метасоматизированным (гидротермально измененным, пропилитизированным) вулканогенным и осадочным палеопротерозойским породам, подвергшимся высокобарному свекофенскому (1.9-1.8 млрд лет) метаморфизму [Высоцкий и др., 2008, 2011; Bindeman et al., 2011.]

Были проведены исследования образцов из семи корундовых проявлений и нескольких образцов вмещающих гнейсов чупинской толщи и метамагматических (эклогитов, амфиболитов и гранатовых амфиболитов) пород. По возможности анализировались несколько сосуществующих минералов из одного образца. Полученные данные позволяют разделить опробованные проявления на группы:

1. Корундовые проявления, аномально обедненные тяжелыми изотопами кислорода и водорода (Варацкое и Хитостров). $\delta^{18}\text{O}$ здесь достигает -26.4‰ , а δD -216‰ относительно SMOW.
2. Корундовые проявления, относительно обедненные тяжелыми изотопами кислорода и водорода (Нигрозеро и Нотозеро). $\delta^{18}\text{O}$ не опускается ниже -7.3‰ , а в основном колеблется в интервале от -1 до -2‰ .
3. Группа корундовых проявлений с низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$, но не переходящими в отрицательную область (Дядина Гора, Перуселька).
4. Группа проявлений (апогаббровые гранатовые амфиболиты Шуерецкого месторождения граната, апобазальтовые эклогитоподобные гранат-пироксеновые породы лапландского гранулитового пояса Туадаш тундр – г. Муткаселька) с низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$, но не переходящими в отрицательную область.

Из рис.1 видно, что 3-я и 4-я группы тяготеют к корундовым проявлениям, образовавшимся в ультраосновных породах. $\delta^{18}\text{O}$ в минералах этой группы колеблется в интервале $+0.4$ – $+5\text{‰}$, перекрываясь с минимальными значениями в минералах чупинской толщи. Подобные значения $\delta^{18}\text{O}$ отмечались для корундов перидотитовых комплексов Бени-Бушера (Марокко), Ронда (Испания), Вал-Маленко (Италия) и месторождения Чантабури Трат (Таиланд). Считается, что они образовались при высоких температурах (800 - 1150 °C) и давлениях (10 - 25 kbar) в верхней мантии. Вполне вероятно, что эти проявления могут быть не связаны с теми аномальными процессами, которые ответственны за образование проявлений 1-й и 2-й групп.

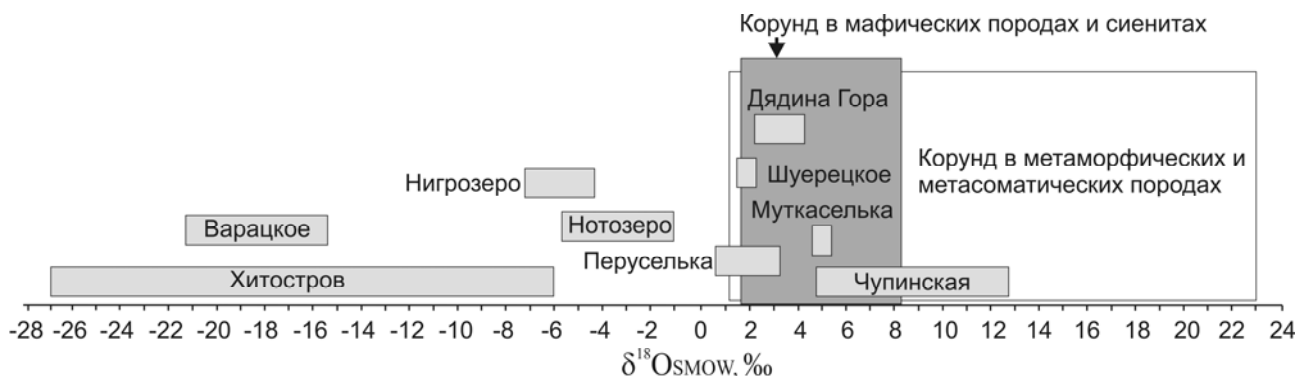


Рис. 1. $\delta^{18}\text{O}$ в минералах корундоносных пород Северной Карелии.

Данные по площадному распространению $\delta^{18}\text{O}$ в пределах Хитостровского проявления показывают, что наблюдается определенная зависимость обеднения минералов тяжелым изотопом кислорода от состава породы, ее положения в пределах самого проявления и в зональных телах. Минимальные значения $\delta^{18}\text{O}$ установлены в лейкократовых корундсодержащих породах – корунд-гранатовых плагиоклазитах с незначительным количеством амфибола и биотита, расположенных примерно в центральной части Хитостровского корундового проявления. По мере увеличения количества темноцветных минералов в зональных телах $\delta^{18}\text{O}$ в них растет. В минералах гранатовых амфиболитов

краевой части проявления $\delta^{18}\text{O}$ почти в три раза выше, чем в лейкократовых плагиоклазитах. Вполне вероятно, что эти закономерности являются отражением как неравномерного обогащения протолита легким изотопом кислорода, так и проявлением метасоматической зональности, которая обуславливает разную степень переработки первичной породы изотопно-легкими растворами.

Величины $\delta^{18}\text{O}$ водной фазы минералообразующего флюида, рассчитанные для амфиболов при температуре 600-700 °C составляют -18 – -19‰, а δD варьирует в интервале -193 – -199‰. Учитывая, что в гранатах и корундах величина $\delta^{18}\text{O}$ более низкая, чем в амфиболах, реальная водная фаза флюида должна быть еще более легкой – $\delta^{18}\text{O} \approx -27\text{‰} - -30\text{‰}$. При этом объем воды должен быть намного больше, чем объем трансформируемой породы, первичный изотопный состав которой представлен в чупинской толще ($\delta^{18}\text{O} = +5 - +12\text{‰}$). Поэтому предположение о фрагментах древних кор выветривания, содержавших метеорный флюид, обогащенный «легким» кислородом, не реально. Более правдоподобной представляется концепция гидротермальных пропилитов, подвергшихся высокоградному метаморфизму.

Показательным примером является облегченный состав изотопов кислорода во вторичных минералах и измененных голоценовых базальтах Исландии, вскрытых скважинами глубокого бурения. По данным К. Hattori и К. Muehlenbachs [1982], гидротермально измененные базальты Исландии имеют значение $\delta^{18}\text{O}$ менее -10 ‰ относительно SMOW, а во вторичном эпидоте из этих пород значения $\delta^{18}\text{O}$ колеблются в интервале от -11.8 до -12.7 ‰. Полагают, что в гидротермальном флюиде принимали участие метеорные воды, имеющие в Исландии изотопные значения $\delta^{18}\text{O}$ от -8 до -11‰.

Следует учитывать, что, чем ниже температура обмена вода-порода, тем легче должен быть изотопный состав воды и тем больше объем воды. Современные геотермальные воды средних и приполярных широт Земли не обладают для этого достаточно легким изотопным составом. Для термальных вод Сихотэ-Алиня отмечаются вариации $\delta^{18}\text{O}$ в интервале от 10.8 до -18.8 ‰. Горячие термальные воды Чукотки, для которых постулируется смешение поверхностных и гляциальных вод, образовавшихся в результате таяния ископаемых льдов, так же не обладают достаточно легким изотопным составом кислорода и водорода, достигая всего лишь значений $\delta^{18}\text{O} = -17.6\text{‰}$ и $\delta\text{D} = -134.2\text{‰}$, при температуре чуть ниже 100°C [Поляк и др., 2008].

Только флюид, полностью сформированный из талых снежно-ледниковых вод, может обладать достаточно легким изотопным составом кислорода и водорода. Причем в современных условиях такие воды могут образоваться только в полярных условиях. Для льда и снежно-ледниковых вод Гренландии и Антарктиды описаны очень низкие (менее -60‰) значения $\delta^{18}\text{O}$. Однако, в периоды глобальных оледенений подобные условия могли наблюдаться и гораздо ближе к экватору. В голоценовых ископаемых льдах Восточной Сибири, например, $\delta^{18}\text{O}$ достигает значений -29.2‰.

Аномалия образовалась в период 2.45-1.8 млрд лет. По палеомагнитным данным территории Кольского и Карельского геоблоков находились в это время в умеренных широтах [Evans, Pisarevskiy, 2008], далеко от полярных областей. Однако в начале этого периода установлено глобальное палеопротерозойское оледенение, пик которого приходится на 2.3 млрд лет.

Мы полагаем, что экстремально низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD в минералах могут свидетельствовать о сохранении в них изотопных отношений кислорода и водорода протолита и о дометаморфическом обмене с гляциальными водами. Вероятно, свекофенские глиноземистые корундоносные плагиоклазиты были сформированы по метасоматизированным палеопротерозойским породам, образовавшимся в малоглубинной зоне фумарольного поля под ледником. Подобные поля широко распространены в современных вулканических областях (например, на Камчатке или в Исландии). Облегченный состав изотопов кислорода и водорода во всех минералах корундовых проявлений свидетельствует о полном преобразовании раннего мезо-неоархейского

субстрата в низкотемпературные глиноземистые метасоматиты в палеопротерозое. Для этого необходим достаточно большой объем воды с легким составом изотопов, а гидротермальная ячейка должна действовать длительное время. Метасоматоз, вероятно, происходил в период древнейшего гуронского оледенения, пик которого приходится на 2.3 млрд лет. В дальнейшем эти породы подверглись высокобарному свекофенскому (1.9-1.8 млрд лет) метаморфизму.

Литература

Бибикина Е.В., Богданова С.В., Глебовицкий В.А., Клайссон С., Шельд Т. Этапы эволюции Беломорского подвижного пояса по данным U-Pb цирконового геохронологии (ионный микрозонд NORDSIM) // Петрология. 2004. Т.12. №3. С. 227-244.

Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Яковенко В.В., Карабцов А.А. Аномально легкий изотопный состав кислорода минералов корундоносных образований северной Карелии // Доклады Академии наук. 2008. Т.423. №. 1. С. 85-88.

Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Левицкий В. И., Будницкий С. Ю., Веливецкая Т. А. Новые данные по стабильным изотомам минералов корундоносных образований Северной Карелии (Россия) // Доклады Академии наук. 2011. Т.439. № 1. С. 95-98.

Крылов Д.П. Аномальные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в корундсодержащих породах Хитоострова (Северная Карелия) // Доклады Академии наук. 2008. Т. 419. № 4. С. 533-536.

Крылов Д.П., Сальникова Е.Б., Федосеенко А.М., Яковлева С.З., Плоткина Ю.В., Анисимова И.В. Возраст и происхождение корундсодержащих пород о-ва Хитоостров, Северная Карелия // Петрология. 2011. Т.19. №1. С. 80-88.

Поляк Б.Г., Дубинина Е.О., Лаврушин В.Ю., Чешко А.Л. Изотопный состав воды гидротерм Чукотки // Литология и полезные ископаемые. 2008. №5. С.480-504.

Серебряков Н.С., Русинов В.Л., Высокотемпературный высокобарный кальций-натриевый метасоматизм и корундообразование в докембрийском Беломорском подвижном поясе (Карелия) // Доклады Академии наук. 2004. Т. 395. №4. С. 529-533.

Устинов В.И., Бакшеев И.А., Серебряков Н.С. Изотопный состав кислорода минералообразующих флюидов корундсодержащих метасоматитов Хитоостровского и Варацкого проявлений, Северная Карелия // Геохимия. 2008. №11. С. 1245-1248.

Яковенко В.В., Высоцкий С.В., Игнатъев А.В. Особенности изотопного состава кислорода корундов и ассоциирующих минералов северной Карелии. Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения Северо-Запада России. Материалы Всероссийской конференции. 12-15 ноября Петрозаводск, 2007 г. С. 469-472

Bindeman I. N., Brooks C. K., McBirney A. R., and Taylor H. P., The Low- $\delta^{18}\text{O}$ Late-Stage Ferrodiorite Magmas in the Skaergaard Intrusion: Result of Liquid Immiscibility, Thermal Metamorphism, or Meteoric Water Incorporation into Magma? // J. Geology. 2008. V. 116. P. 571-586

Bindeman I.N., Serebryakov N.S. Geology, Petrology and O and H isotope geochemistry of remarkably ^{18}O depleted Paleoproterozoic rocks of the Belomorian Belt, Karelia, Russia, attributed to global glaciation 2.4 Ga // Earth and Planet. Sci. Let., 2011. V. 306. P. 163-174

Evans D.A.D., Pisarevsky S.A. Plate tectonics on the early Earth? Weighing the paleomagnetic evidence. In: Condie, K., Pease, V. (Eds.), When Did Plate Tectonics Begin? // Geological Society of America Special Paper, 2008. V.440. P. 249-263.

Hattori K., Muehlenbachs K. Oxygen Isotope Ratios of the Icelandic Crust // Journal Geophysical Res., 1982. V.87. № B8. P. 6559-6565

Pope E.C., Bird D.K., Arnorsson S., Fridriksson Th., Elders W.A. and Fridleifsson G.O. Isotopic constraints on ice age fluids in active geothermal systems: Reykjanes, Iceland // Geochim. Cosmochim. Acta, 2009. V.73. P. 4468-4488.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СТРОНЦИЯ, УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В МАГНЕЗИТОВЫХ И ДОЛОМИТОВЫХ МРАМОРАХ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ОНОТСКОГО ЗЕЛЕНОКАМЕННОГО ПОЯСА (ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ПРИСАЯНЬЕ)

Горохов¹ И.М., Дубинина² Е.О., Кузнецов¹ А.Б., Левицкий³ В.И., Константинова¹ Г.В.,
Турченко¹ Т.Л., Романов¹ А.А., Левицкий³ И.В.

¹Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург,
e-mail: gorokhov@ig1405.spb.edu

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, e-mail: elenadelta@gmail.com

³Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vlevit@igc.irk.ru

Происхождение магнезиальных карбонатных пород, особенно таких редких разновидностей, как древнейшие магнезиты Онотского зеленокаменного пояса (ОЗП) в Юго-Восточном Присяянье, остается недостаточно определенным. Магнезитовые и доломитовые мрамора в этом районе формируют несколько стратифицированных тел среди метавулканических и метатерригенных пород ОЗП, который выполняет троговую (палеорифтовую) структуру в пределах архейского выступа фундамента Сибирской платформы [Шамес, 1962; Левицкий, 2005]. Наиболее известные месторождения магнезита – Онотское и Савинское расположены соответственно на севере и юге ОЗП.

В геологическом строении Онотского месторождения выделяются следующие генетические и возрастные группы пород: (1) породы, в том числе карбонатные, камчадальской и бурухтуйской свит, метаморфизованные в условиях амфиболитовой и зеленосланцевой фаций, (2) породы, возникшие в результате ультраметаморфизма, представленные разнообразными мигматитами (по сланцам, амфиболитам и гнейсам), гранитоидами и скарнами (по доломитовым и магнезитовым мраморам), и (3) постультраметаморфические породы, представленные, главным образом, низкотемпературными хлоритовыми (по алюмосиликатам) и тальковыми (по скарнам и мраморам), а также средне- и высокотемпературными амфибол-, эпидот-(клиноцоизит)-, гранат-, флогопитсодержащими ассоциациями. Метаморфические и ультраметаморфические процессы приводят также к интенсивной перекристаллизации, скарнированию и оталькованию доломитовых и магнезитовых мраморов. Среди последних доминируют крупнозернистые структурно-текстурные разновидности, часто с постепенными и резкими переходами от разновидностей с низкими содержаниями силикатных и алюмосиликатных минералов (талька, хлорита, серпентина) до почти мономинеральных пород. Мелкозернистые магнезиты встречаются очень редко и не образуют крупных тел.

Настоящая работа является первой попыткой изучения химического и изотопного состава карбонатных пород северной части Онотского зеленокаменного пояса (района Онотского месторождения) для оценки их литогенетической истории. В доломитовых и магнезитовых мраморах определены содержания Ca, Mg, Fe, Mn, Rb и Sr и изучен изотопный состав стронция, углерода и кислорода. Химический анализ включал растворение образцов в 1N HCl и определение содержаний Ca и Mg весовым, а Mn и Fe – атомно-абсорбционным методом. Минеральный состав силикокластической примеси определялся методом рентгеновской дифрактометрии. Изотопный анализ кислорода и углерода проведен методом разложения в ортофосфорной кислоте при 95 °С. Измерения проводились на масс-спектрометре Delta V+ в режиме постоянного потока гелия с использованием комплекса GasBenchII и автосэмплера GC PAL. Точность изотопного анализа составляла ± 0.1 и ± 0.2 ‰ (1σ) для величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответственно. Содержания Rb и Sr в образцах определялись масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления с применением смешанного индикатора $^{87}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$. Изотопный состав Sr измерялся на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в режиме одновременной регистрации ионных токов всех изотопов.

Изучение Rb-Sr систематики карбонатных пород проводилось с применением методики селективного растворения [Горохов и др., 1995], которая включала предварительную обработку навески измельченного образца 1N раствором ацетата аммония (NH₄OAc) и последующее растворение остатка в 10%-ной уксусной кислоте (HOAc) (доломиты) или 1N HCl (магнезиты). В неметаморфизованных породах растворенная в NH₄OAc фаза (АМА-фракция) обычно представляет внешние слои карбонатных зерен, отражающие главным образом последнюю вторичную минерализацию, а фаза, растворенная в CH₃COOH (АСА-фракция), хотя и может включать эпигенетическую составляющую, в значительной степени обогащена более ранним карбонатным материалом. Показано, что и для метаморфизованных доломитовых и магнезитовых мраморов ОЗП АМА- и АСА-фракции некогенетичны, причем вторичные фазы, представленные АМА-фракциями, обогащены радиогенным ⁸⁷Sr. Поэтому все представленные ниже результаты относятся к АСА-фракциям карбонатных пород.

Крупнозернистые магнезитовые мрамора камчадальской свиты на Онотском месторождении содержат 1.9-9.6% силикатной составляющей, 0.55-2.48% Ca, 0.12-0.21% Mn, 0.76-0.99% Fe, 0.05-0.11 мкг/г Rb и 3.2-10.4 мкг/г Sr. Измеренные изотопные отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr заключены в пределах 0.70985-0.72003, значения δ¹³C колеблются от -1.7 до -0.9‰ (PDB), а величина δ¹⁸O составляет 9.6±0.2 ‰ (SMOW). Доломитовые полосчатые мрамора камчадальской свиты, отобранные из канав в 2-3 км к северо-востоку от Онотского месторождения, включают 0.9-2.2% силикатной примеси и содержат 21.6-22.0% Ca и 12.4-13.0% Mg. Отношение Mg/Ca в них (0.58) понижено относительно стехиометрического доломита (0.61), а содержания Mn и Fe составляют соответственно 0.12-0.46% и 0.48-1.12%. Концентрации Rb и Sr варьируют в пределах 0.08-0.36 мкг/г и 18.0-34.8 мкг/г соответственно. Измеренные отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr лежат в диапазоне 0.70707-0.71022. По сравнению с магнезитовыми доломитовые мрамора характеризуются повышенными средними содержаниями Mn (в 1.8 раз) и Fe (в 1.1 раз), но более низкими величинами отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Пониженная концентрация Sr и повышенные отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в камчадальских доломитовых мраморах по сравнению с доломитами других архейских зеленокаменных поясов (Veizer et al., 1989, 1990) указывают на значительные вторичные изменения, которые, возможно, обусловлены нахождением камчадальских мраморов в зоне разлома. Величины δ¹³C в камчадальских доломитовых мраморах лежат в пределах от -0.7 до -0.6‰ (PDB). Значения δ¹⁸O составляют 12.8-14.2 ‰ (SMOW).

Мелко-тонкозернистый доломитовый мрамор бурухтуйской свиты, образец которого был отобран на севере ОЗП за пределами тальковых рудников, включает 0.6% силикатной примеси, содержит 23.4% Ca и 12.9% Mg. Отношение Mg/Ca (0.55) в нем значительно ниже, чем в стехиометрическом доломите, что соответствует 5%-ой примеси кальцита. Содержание Mn составляет 0.023%, Fe 0.28%, Rb 0.12 мкг/г, Sr 32.4 мкг/г. Измеренное отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0.70633) – самое низкое из всех, полученных до сих пор для карбонатных пород ОЗП. Величины δ¹³C и δ¹⁸O в бурухтуйском доломитовом мраморе составляют 0.8 ‰ (PDB) и 17 ‰ (SMOW) соответственно, что указывает на его первичноосадочный генезис и протекание постдиагенетических изменений, затронувших изотопно-кислородную систему. В целом, изотопно-геохимические характеристики этого мрамора позволяют рассматривать его в качестве образца наименее измененных пород по отношению к доломитовым и магнезитовым мраморам камчадальской свиты, которые характеризуются более легким изотопным составом углерода и кислорода и повышенным отношением ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr.

Полученные результаты свидетельствуют о гомогенности изотопного состава кислорода камчадальских магнезитовых мраморов, в то время, как значение δ¹³C в них слабо варьирует (в пределах ±1‰), попадая в широкий интервал вариаций этого параметра в архейских известняках и доломитах [Veizer et al., 1989, 1990]. Величина же δ¹⁸O в этих мраморах значительно ниже, чем в магнезитах эвкарбонатного типа [Aharon, 1988; Kralik et al., 1989; Melezhik et al., 2001; Kiliyas et al., 2006; Крупенин и др., 2011]. По сравнению с магнезитовыми мраморами доломитовые мрамора бурухтуйской и камчадальской свит на севере Онотского зеленокаменного пояса характеризуются изотопными составами углерода

и кислорода, близкими к составам, характерным для архейских морских доломитов Южной Африки и Канады [Veizer et al., 1989, 1990]. Доломитовые мрамора ОЗП отличаются гомогенным изотопным составом углерода и слабо варьирующим изотопным составом кислорода (в пределах 1.4 ‰).

Комплексное рассмотрение Rb-Sr, C- и O-изотопной систематики показывает, что доломитовые и магнезитовые мрамора камчадальской свиты были изменены в результате взаимодействия с флюидной фазой. Для этих пород наблюдается хорошо выраженная обратная корреляция отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ с величиной $\delta^{13}\text{C}$ и прямая корреляция с величиной $1/\text{Sr}$. По-видимому, рубидий-стронциевая и углеродная изотопные системы магнезитовых и доломитовых мраморов были нарушены в ходе единого процесса. Гомогенный изотопный состав кислорода в магнезитовых мраморах, обедненный изотопом ^{18}O относительно доломитовых мраморов, указывает на взаимодействие с водной флюидной фазой при умеренно повышенных температурах (выше 100°C) в режиме высоких соотношений флюид-порода.

В случае, если изотопный состав кислорода в водной фазе флюида был близок к океанической воде, температура взаимодействия с магнезитовыми мраморами должна была составлять около 240°C [Chako, Deines, 2008]. При 100°C изотопный состав кислорода магнезитовых мраморов мог формироваться при взаимодействии с флюидом, состав которого отвечал атмосферным осадкам высоких широт ($\delta^{18}\text{O} = -15 \text{‰}$). По-видимому, эта оценка отмечает нижний предел температуры. Если флюидная фаза до начала процесса взаимодействия проходила этап фильтрации по вмещающим силикатным породам, на что указывают высокие отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в магнезитовых мраморах, значение $\delta^{18}\text{O}$ в этой фазе могло достигать положительных величин, составляющих первые промилле. В таком случае, оценки температуры равновесия в системе магнезит-вода составили бы 300°C и выше.

Существование флюида с очень высоким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=1.225$ было установлено [Сандиминова и др. 1990] для постультраметаморфического (с возрастом 633 ± 7 млн лет) этапа эволюции рудного района, отвечающего, по мнению упомянутых исследователей, формированию высокомагнезиальной тальк-серпентиновой и колчеданной кобальт-пиритовой метасоматических рудных ассоциаций в зонах разломов. В то же время, геолого-петрологические исследования в этом районе и теоретические обобщения не свидетельствуют о присутствии пород или метасоматических преобразований, фиксирующих значительное накопление кальция, который должен быть вынесен из зоны реакции в случае замещения доломита магнезитом. Таким образом, существует проблема, которая требует дальнейшего изучения, поскольку имеющиеся материалы еще не достаточны для того, чтобы отождествить флюид, образовавший метасоматиты по сланцам, гранитам и мигматитам, с флюидом, циркуляция которого стала причиной преобразований карбонатных пород.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований № 4 ОНЗ РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00810).

Литература

Горохов И.М., Семихатов М.А., Баскаков А.В., Кутявин Э.П., Мельников Н.Н., Сочава А.В., Турченко Т.Л. Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 1995. Т. 3. № 1. С. 3-33.

Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б., Крылов Д.П., Маслов А.В. Стабильные изотопы кислорода и углерода как индикаторы магнезиального метасоматоза в отложениях нижнего рифея Южного Урала // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439. № 5. С. 660-664.

Левицкий В.И. Петрология и геохимия метасоматоза при формировании континентальной коры. – Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО». 2005. – 343 с.

Сандимирова Г.П., Пахольченко Ю.А., Плюснин Г.С., Левицкий В.И. Изотопное Rb-Sr датирование рудоносных формаций Восточного Присяянья // Изотопное датирование эндогенных рудных формаций. Тез. докл. всесоюз. совещания. Киев. 1990. С. 143-146.

Шамес П.И. Тектоника Восточного Саяна // Геология СССР. Иркутская область. – М.: Госгеолтехиздат. Т. XVII. 1962. С. 136-186.

Aharon P. A stable isotope study of magnesites from the Rum Jungle uranium field, Australia: implications for the origin of strata-bound massive magnesites // Chemical Geology. 1988. V. 69. № 1/2. P. 127-145.

Chacko T., Deines P. Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2008. V. 72. № 15. P. 3642-3660.

Kilias S.P., Pozo M., Bustillo M. et al. Origin of the Rubian carbonate-hosted magnesite deposit, Galicia, NW Spain: mineralogical, REE, fluid inclusion and isotope evidence // Mineralium Deposita. 2006. V. 41. № 7. P. 713-733.

Kralik M., Aharon P., Schroll E., Zachmann D. Carbon and oxygen isotope systematics of magnesite: a review // Möller P. (ed.) Magnesite: geology, mineralogy, geochemistry, formation of Mg-carbonates. Monogr. Ser. Mineral. Deposits. 1989. V. 28. P. 197-223.

Melezhik V.A., Fallik A., Medvedev P.V., Makarikhin V.V. Paleoproterozoic magnesite: lithological and isotopic evidence for playa/sabkha environments // Sedimentology. 2001. V. 48. № 2. P. 379-397.

Veizer J., Clayton R.N., Hinton R.W., von Brunn V., Mason T.R., Buck S.G., Hoefs J. Geochemistry of Precambrian carbonates: 3 - Shelf seas and non-marine environments of the Archean // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1990. V. 54. № 10. P. 2717-2729.

Veizer J., Hoefs J., Lowe D.R., Thurston P.C. Geochemistry of Precambrian carbonates: 2 - Archean greenstone belts and Archean sea water // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1989. V. 53. № 4. P. 859-871.

ПРОБЛЕМЫ ИЗОТОПНОГО ДАТИРОВАНИЯ

Денисова Ю. В.

Институт геологии КНЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Одной из актуальных проблем современной геохронологии является определение и надежное датирование древнейших образований. Высокая физико-химическая устойчивость циркона к воздействию наложенных процессов, связь облика и внутреннего строения минерала с условиями формирования и преобразования пород обусловили его применение в качестве основного минерала-геохронометра.

При определении абсолютного возраста тем или иным методом возникает вопрос о сохранности U-Pb изотопной системы минерала, которая в течение времени постоянно испытывает потерю составляющих компонентов, что, в свою очередь, приводит к искажению получаемых возрастных характеристик. При одних и тех же геологических условиях структура самого циркона обеспечивает прежде всего степень сохранности изотопной системы.

Миграция компонентов вызвана различными вещественными и структурными неоднородностями. Однако, необходимо учитывать и влияние порообразующих минералов. Разные порообразующие минералы имеют неодинаковые консервирующие и транзитные свойства и тем самым оказывают тормозящее или активизирующее воздействие на миграционные процессы. Это приводит к тому, что для фактически разновозрастных, но имеющих разный химический состав пород, могут быть получены разные возрастные цифры. Так, например, мафические минералы более чутко реагируют на любые изменения условий, создавая тем самым более динамичную для цирконов

среду, что облегчает нарушение равновесия в радиогенной системе. Кроме того, для этих минералов характерны более высокие транзитные свойства, обусловленные кристаллоструктурными особенностями. То есть, фиксируемое состояние U-Pb изотопной системы в цирконе и получаемые на основе его возрастные параметры для цирконов из разных породообразующих минералов в определенной степени зависят от типа содержащего циркон минерала-хозяина.

Химический состав пород также является фактором, влияющим на возрастные величины. Причем, выявлена следующая закономерность: чем выше основность породы, тем в большей степени проявляется склонность данной породы к омоложению реального возраста.

ИЗОТОПНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ РЬ НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЬНЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МОНГОЛО-ОХОТСКОГО СКЛАДЧАТОГО ПОЯСА.

**Дриль С.И., Герасимов Н.С., Сасим С.А., Владимирова Т.А.,
Спиридонов А.М., Ильина Н.Н., Чуканова В.С.**

*Институт геохимии им А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск,
e-mail: sdril@igc.irk.ru*

Исследование характера эволюции изотопного состава свинца в горных породах и рудах является необходимым условием для правильного понимания эволюции земной коры и большинства процессов рудоотложения. Интерпретация данных по изотопному составу свинца с целью использования его как геохимического индикатора процессов магматического петрогенезиса и рудогенеза в древних складчатых поясах (орогенах) основана на плюмботектонической модели, которая в завершающем виде опубликована в [Доу, Зартман, 1982]. В основу этой модели положено предположение о том, что отдельные части мантии, нижней и верхней земной коры могли смешиваться в зонах орогенеза через определенные промежутки времени, начиная с момента формирования континентальной коры. Таким образом, в основе интерпретации данных об изотопном составе свинца в горных породах и рудах лежит принцип обмена вещества между «мантийным (мантийными)» источниками вещества с одной стороны, и «коровым (коровыми)» источниками вещества – с другой.

Авторами исследован изотопный состав рудного свинца в пиритах руд Карийской золоторудно-магматической системы (месторождение Амурская дайка, участок Сульфидный, участок Дмитриевский, рудопроявление Богоча, месторождение Пильное), а также в галенитах руд Ново-Широкинского золоторудно-полиметаллического месторождения Широкинской рудномагматической системы (РМС) Восточного Забайкалья. Подготовка пиритов и галенитов для изотопного анализа свинца проводилась методом двойного изотопного разбавления. Масс-спектрометрические исследования проб месторождений Амурская дайка и Ново-Широкинского проводились на семиколлекторном термо-ионизационном масс-спектрометре Finnigan MAT262, а остальных объектов Карийской РМС – на многоколлекторном с индуктивно связанной плазмой масс-спектрометре MC-ISP-NEPTUNE plus (Байкальский аналитический ЦКП СО РАН).

Изотопный состав свинца сульфидных руд Карийской золоторудно-магматической системы. Ключевыми магматическими объектами в рамках этой системы являются Кара-Чачинский массив гранитоидов амуджикано-сретенского комплекса (J_3 - K_1) с системой сопряженных с ним разнообразных субвулканических и жильных образований, а также рифтогенные базальтоиды ундино-даинской серии позднеюрского возраста [Геологическое строение Читинской области, 1997]. На объектах Карийской рудномагматической системы (РМС) развиты следующие типы продуктивной минерализации:

сложная золото-сульфидно-кварцевая, кварц-турмалин-сульфидная, кварц-актинолит-магнетитовая, сульфидно-кварцевая. Изотопный состав свинца исследовался в пиритах всех типов оруденения.

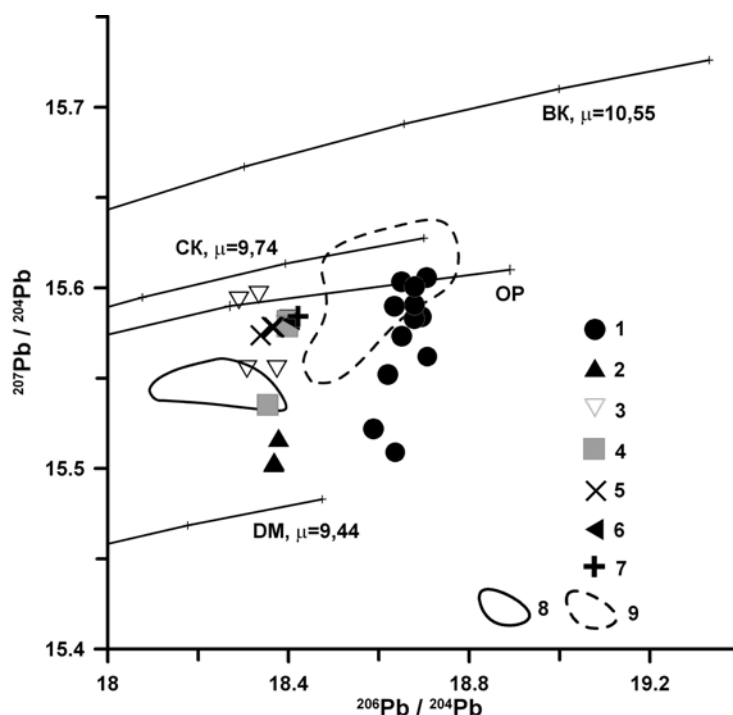


Рис. 1. Диаграмма зависимости $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для сульфидных минералов некоторых полиметаллических и золоторудных месторождений Восточного Забайкалья: 1 – Акатуевского; Почекуевского и Мыльниковско-Хоркиринского Кличкинской РМС; 2 – Ново-Широкинского; рудных проявлений Карийской группы; 3 – Амурская дайка, 4- Сульфидное, 5 – Дмитриевское, 6 – Богоча, 7 – Пильное. Контурами показаны области составов пород: 8 – трахибазальтов и 9 – шшонит-латитов одноименных серии Восточного Забайкалья. Линия эволюции изотопного состава Pb для истощенной мантии (DM) дана по [Zartman, Haines, 1988], а для «орогена» - по [Доу, Зартман, 1982]; СК и BK – линии изотопной эволюции свинца в средней и верхней континентальной коре даны по модели Стейси-Крамера.

На диаграмме в координатах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ фигуративные точки составов изотопного состава свинца пиритов лежат между трендами изотопной эволюции свинца в истощенной мантии (DM) и средним составом континентальной коры (рис.1), группируясь в области изотопной эволюции свинца «орогена» и пород трахибазальтовой серии Восточного Забайкалья. Таким образом, в качестве «корового» источника свинца руд Карийской рудно-магматической системы могут выступать породы аккреционного клина Монголо-Охотского пояса (МОП), служившие главной составной частью протолита для выплавления гранитоидов амуджикано-сретенского комплекса. В качестве «мантийного» источника Pb могут служить базальтоиды трахибазальтовой серии Восточного Забайкалья (J_3-K_1), проявленные в пределах Карийской рудно-магматической системы.

Изотопный состав свинца золото-полиметаллических руд Ново-Широкинского месторождения Широкинской РМС. Широкинская РМС генетически связана с магматическими образованиями шшонит-латитовой серии Юго-Восточного Забайкалья (J_2-3). В отличие от Карийской РМС, Широкинская золоторудная система расположена в пределах Аргунского террейна, имеющего протерозойский фундамент и протерозойско-раннепалеозойский терригенно-карбонатный чехол. Этот субстрат как по возрасту, так и по своим изотопно-геохимическим характеристикам отличен от пород аккреционного клина МОП. Подобная геологическая ситуация могла способствовать вовлечению в рудный процесс свинца с корововыми изотопными характеристиками. Однако, исследованные галениты обладают низкоррадиогенным изотопным составом свинца (рис.1). Фигуративные

точки составов галенитов располагаются вблизи линии эволюции свинца в истощенной мантии, что подчеркивает тесную связь рудного вещества с истощенным мантийным источником. Это отличает Широкинскую рудно-магматическую систему от Кличкинской, Акатуевской и Карийской, для которых характерен более радиогенный состав свинца сульфидных руд. При этом изотопные составы рудных свинцов всех четырех рудно-магматических систем согласно плюмботектонической модели [Доу, Зартман, 1982] принадлежат к области эволюции изотопного состава свинца «орогенов» (островных дуг или активных континентальных окраин).

Исследования выполнялись при финансовой поддержке грантов РФФИ №11-05-00925, №12-05-00850, №12-05-31334, а также Интеграционных проектов СО РАН №99 и № 87.

Литература

Доу Б.Р., Зартман Р.Е. Плюмботектоника фанерозоя // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. – М.: Мир. 1982. С.28-70.

Геологическое строение Читинской области. Объяснительная записка к геологической карте масштаба 1:500 000. – Чита. 1997. – 239 с.

Zartman R.E., Haines S.M. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs – a case for bi-directional transport // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. V.52. P.1327-1339.

SR-ND ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И U-Pb ГЕОХРОНОЛОГИЯ ПОРОД ОСТРОВОДУЖНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОНГОЛО-ОХОТСКОГО СКЛАДЧАТОГО ПОЯСА.

Дриль¹ С.И., Лохов² И.К., Куриленко³ А.В., Сандимирова¹ Г.П.

¹*Институт геохимии им А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск,
e-mail: sdril@igc.irk.ru*

²*Центр изотопных исследований ФГУП «ВСЕГЕИ», С.-Петербург,
e-mail: Kirill_Lokhov@vsegei.ru*

³*ФГУПП «Читагеолсъёмка», Чита*

Существование в пределах Монголо-Охотского пояса (МОП) протяженных фрагментов аккреционных комплексов свидетельствует о масштабных субдукционных процессах вдоль границ палеоокеанического бассейна [Парфенов и др., 2003]. Однако примеры интрузивных и вулканогенно-осадочных комплексов, непосредственно связанных с субдукционной геодинамической обстановкой, в пределах МОП немногочисленны [Дриль, Кузьмин, 1998; Дриль и др., 2006]. Вдоль северо-западной (в современных координатах) границы пояса в пределах Восточного Забайкалья магматическими индикаторами островодужной обстановки в позднем палеозое служат интрузии береинского габбро-диорит-плагиогранитного комплекса и тесно пространственно связанные с ними вулканогенно-осадочные образования каменской свиты, объединяемые в составе Каменского островодужного террейна [Парфенов и др., 2003]. Среди образований береинского комплекса выделяются четыре интрузивные фазы, из которых две ранние представлены габброидами и диоритами, а две более поздние – трондьемитами и плагиогранитами [Рутштейн, 1973]. Согласно стратиграфической схеме [Геологическое строение..., 1997] возраст интрузивных образований и вулканогенно-осадочной толщи принят как позднетриасовый.

Интрузивные породы комплекса на основе общепринятых классификационных критериев относятся как к толеитовой, так и к известково-щелочной сериям. На

геохимических дискриминационных диаграммах они соответствуют островодужным гранитоидам. Каменная свита представлена пропилитизированными в разной степени вулканитами базальт-андезит-риолитового состава, чередующимися с горизонтами туфов, вулканических брекчий, туфопесчаников и туфоалевролитов. Мультикомпонентные геохимические характеристики основных и средних вулканитов свиты полностью сопоставимы с таковыми в известково-щелочных и толеитовых вулканитах островных дуг, характеризующаясь преобладанием LILE и LREE над HFSE с глубокими минимумами по Nb и Ta на спайдердиаграммах. Отложения уртуйской свиты Восточного Забайкалья являются индикатором зоны субдукции, ограничивавшей Монголо-Охотский палеоокеан с юго-востока (в современных координатах). Свита датируется ранним карбоном [Геологическое строение..., 1997] и представлена песчаниками, алевролитами, аргиллитами, туфами среднего и кислого состава, а также базальтами, базальтовыми андезитами, андезитами и риолитами. Все типы вулканитов претерпели зеленокаменные изменения. Стратифицированные отложения прорваны дайками базальтов и риолитов, которые традиционно рассматриваются в составе свиты. Базальты характеризуются резким преобладанием LILE и LREE над HFSE с Nb-Ta минимумами на спайдердиаграммах [Дриль и др., 2006], что является характерным признаком пород, связанных своим происхождением с зоной субдукции.

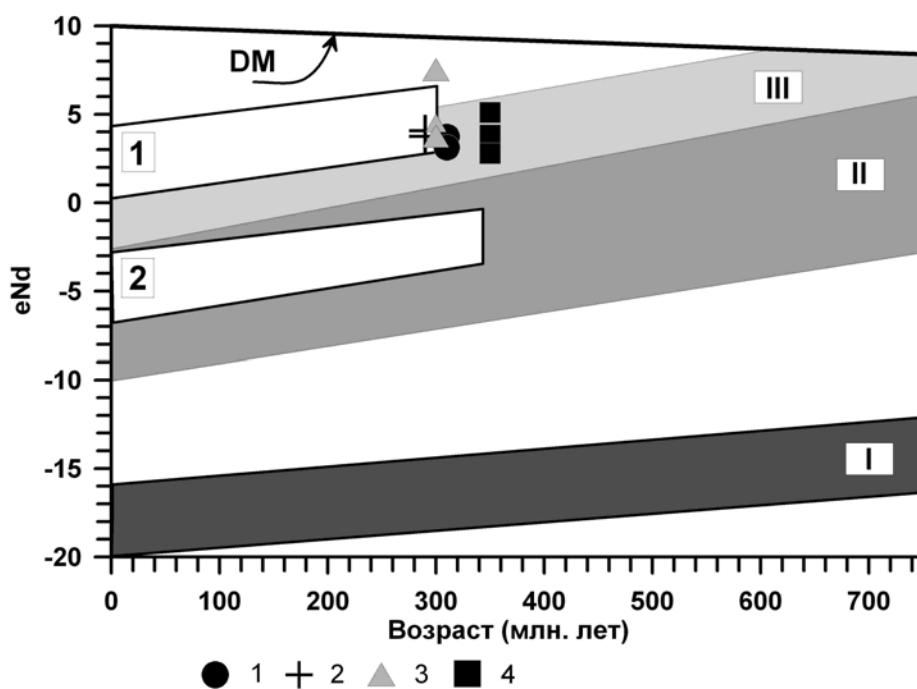


Рис. 1. Эволюционная диаграмма ϵNd -Возраст (МА) для интрузивных пород и вулканогенно-осадочных образований палеоостровных дуг МОП. Условные обозначения: 1 – габбро береинского комплекса; 2 – граниты береинского комплекса; 3 – базальты каменной свиты; 4 – базальты уртуйской свиты; граниты ундинского комплекса. Арабскими цифрами обозначены области эволюции изотопного состава Nd для осадочных и метаосадочных образований: 1 – каменной свиты; 2 – уртуйской свиты. Римскими цифрами обозначены поля эволюции изотопного состава Nd в архейской (I), рифейской (II) и каледонской (III) коровых провинциях Центрально-Азиатский складчатого пояса [Коваленко и др., 1999].

Датирование палеоостроводужных комплексов в пределах Восточного Забайкалья до настоящего времени опиралось главным образом на биостратиграфические данные. Для уточнения возрастного положения интрузивных образований береинского комплекса авторами проведено изотопное датирование габбро-диоритов первой фазы береинского

комплекса по цирконам U-Pb методом на SHRIMP-II (Центр изотопных исследований ВСЕГЕИ). Выделенные из пробы полупрозрачные и мутные цирконы имеют желтую окраску и представлены идиоморфными, реже субидиоморфными кристаллами призматического облика гиацинтового габитуса с коэффициентом удлинения 1.5-2.5. По девяти точкам получен конкордантный возраст 254.3 ± 5.1 МА, что соответствует верхней перми и заставляет пересмотреть возрастное положение интрузивных пород береинского комплекса и вулканогенно-осадочных образований каменской свиты в сторону их удревнения.

Как интрузивные, так и вулканогенные породы Каменского островодужного террейна имеют положительные величины ϵ_{Nd} (рис.1). Величины $\epsilon_{Nd}(254\text{МА}) = 3.7-7.1$ в базальтах каменской свиты близки с таковыми в диоритах и плагиогранитах Береинского комплекса – $\epsilon_{Nd}(254\text{МА}) = 1.7-3.7$, что соответствует Sm-Nd изотопным характеристикам ювенильной каледонской изотопной коровой провинции Центральной Азии [Коваленко и др., 1999]. Близки и модельные Nd изотопные возраста базальтов – $T_{Nd}(DM) = 919$ МА и интрузий среднего-кислого состава – $T_{Nd}(DM-2) = 766-941$ МА. Изотопные Sr-Nd характеристики магматических пород Каменского островодужного террейна (рис.2) близки к таковым для вулканитов островных дуг с повышенной мощностью коры, например, дуги Хонсю и Зондская. При этом нельзя исключить контаминацию некоторых вулканитов радиогенным стронцием морской воды.

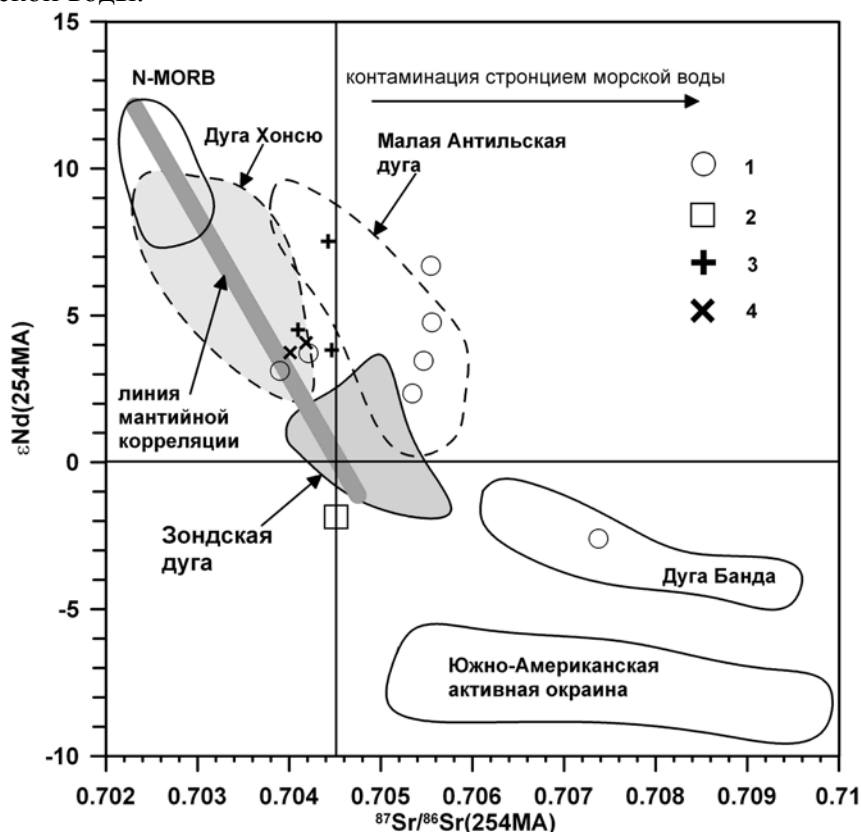


Рис. 2. Sr-Nd изотопная систематика вулканогенных и интрузивных образований Каменского островодужного террейна и уртуйской вулканогенно-осадочной свиты. Условные обозначения: 1 – metabазальты уртуйской свиты; 2 – метариолиты уртуйской свиты; 3 – metabазальты каменской свиты одноименного террейна; 4 – гранитоиды Каменского террейна.

Метабазальты уртуйской свиты имеют как положительные величины $\epsilon_{Nd}(350\text{МА}) = +2.3-6.7$ (рис.1), так и отрицательные $\epsilon_{Nd}(350\text{МА}) = -3.1$. При этом значения $T_{Nd}(DM)$ для базальтов с величинами $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} < 0.145$ лежат в пределах 820-940 МА, что отвечает Sm-Nd изотопным характеристикам ювенильной каледонской изотопной коровой провинции Центральной Азии.

Изотопная Sr-Nd систематика метавулканитов уртуйской свиты (рис.2) свидетельствует о контаминации части составов исследованных базальтоидов стронцием морской воды, что вызвало смещение точек их составов с линии мантийной корреляции в область более радиогенного состава стронция. Точка состава эпсилон-отрицательного метабазальта (рис. 2) ложится в поле составов вулканитов дуги Банда, обладающей повышенной мощностью коры. Состав последних формируется в результате контаминации расплавов островодужной природы осадочным материалом, содержащим значительную долю вещества зрелой континентальной коры.

Поступление ювенильного вулканогенного материала в бассейн осадконакопления не могло не сказаться на изотопных характеристиках осадков, накапливавшихся вблизи островных дуг и активных континентальных окраин. Примером таких образований служат вулканогенно-осадочные и осадочные породы каменской и уртуйской свит Восточного Забайкалья. Туфоалевролиты каменской свиты имеют положительные значения $\epsilon Nd(254) = +2.8-6.4$ (рис.1) при $T_{Nd}(DM-2) = 547-849$ МА, что свидетельствует о значительной доле относительно молодого ювенильного корового вещества в составе этих осадочных пород. В отличие от вулканогенно-осадочных пород каменской свиты исследованные туфоалевролиты уртуйской свиты имеют более низкие величины $\epsilon Nd(350) = 0.1-(-3.2)$ при более древних модельных Nd изотопных возрастах – $T_{Nd}(DM-2) = 1057-1376$ МА. Это свидетельствует о большей доле древнего корового вещества в источнике сноса уртуйской свиты по сравнению с каменской.

Исследования поддерживаются грантами РФФИ № 11-05-00925 и № 12-05-00850.

Литература

Геологическое строение Читинской области. Объяснительная записка к геологической карте масштаба 1:500 000. – Чита. 1997. – 239с.

Дриль С.И., Кузьмин М.И. Геохимия пород Береинской палеоостровной дуги в центральном секторе Монголо-Охотского складчатого пояса // Доклады академии наук. 1998. Т.360. №2. С.241-245.

Дриль С.И., Татарников С.А., Казимировский М.Э. Вулканиты уртуйской свиты Восточного Забайкалья – геохимические особенности и геодинамическое положение // Материалы совещания геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту). Иркутск. 2006. Выпуск 4. Т.1. С.101-104.

Коваленко В.И. и др. Корообразующие магматические процессы при формировании Центрально-Азиатского складчатого пояса: Sm-Nd изотопные данные // Геотектоника. 1999. №3. С.21-41.

Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И., и др. Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2003. №6. С.7-41.

Рутштейн И.Г. Деформации и метаморфизм верхнего триаса Ингодино-Шилкисного прогиба (Восточное Забайкалье) // Метаморфические комплексы востока СССР. Владивосток. 1973. С.122-135.

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА И ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА РАННЕПАЛЕОЗОЙСКИХ АДАКИТОВ И НЕВ БАЗИТОВ ХРЕБТА МУНКУ-САРДЫК (ВОСТОЧНЫЙ САЯН).

Ефремов С.В., Дриль С.И., Сандмирова Г.П.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: esv@jgc.irk.ru*

Согласно полученным ранее результатам гранитоиды и НЕВ (высокониобиевые) базиты хребта Мунку-Сардык являются продуктами плавления источника, образовавшегося при взаимодействии адакитовых магм на породы субконтинентальной литосферной мантии [Ефремов, 2009а; Ефремов, 2010]. Возраст этого источника был оценен на основании Rb/Sr изотопного метода и составил 2500 ± 100 млн лет [Ефремов, 2009б]. Вновь полученные результаты по содержаниям изотопов Sr, Nd, Pb в базитах и гранитоидах позволили протестировать и детализировать эту модель.

Анализ новых данных для разных изотопных систем показал, что базиты и гранитоиды не могли образоваться за счет плавления раннепалеозойской ювенильной континентальной коры, «дестабилизированной» в пределах коллизионного орогена, как это предполагается современными геодинамическими моделями.

Они являются продуктами плавления древнего источника вещества. Источник базитовых и тоналитовых магм, скорее всего, расположен в пределах субконтинентальной литосферной мантии. Этот же домен может быть источником вещества для части производных кислых магм, что вполне соответствует генетической модели, изложенной в работе [Martin et al., 2005]. Другая часть гранитоидов является продуктом плавления древнего корового источника. Этот источник наиболее целесообразно сопоставить с породами серогнейсового основания, слагающего фундамент Тувино-Монгольского микроконтинента.

Распределение точек составов на изотопных диаграммах позволяет говорить о изотопном неравновесии в магматической системе. Это неравновесие для продуктов плавления мантийного источника может быть обусловлено его морфологией. Согласно модели из работы [Foley, 1992] источник может представлять собой систему прожилков, сложенных минералами метасоматической ассоциации (продукты кристаллизации адакитовых магм), в породах субконтинентальной литосферной мантии.

Для более кислых составов вариации изотопных характеристик могут быть объяснены с позиций модели смешения между кислыми коровыми расплавами и продуктами плавления геохимически специализированного источника, расположенного в субконтинентальной литосферной мантии.

Возраст источников вещества был оценен с помощью модельных датировок по изотопам Nd и Pb. Все полученные датировки укладываются в интервал 2600–2700 млн лет, что позволяет связать их образование с процессом формирования серогнейсовой коры, слагающей основание Тувино-Монгольского микроконтинента.

Литература

Ефремов С.В. Главные причины эволюции вещественных характеристик раннепалеозойских гранитоидов Восточного Саяна (на примере массива хребта Мунку-Сардык) // Геохимия. 2009а. № 3. С.1-16.

Ефремов С.В. Адакитовый гранитоидный магматизм Восточного Саяна, генетические особенности и источники вещества // Геохимия. 2009б. № 11. С.1223-1229.

Ефремов С.В. Раннепалеозойские адакиты Восточного Саяна. Геохимические особенности и источники вещества // Геохимия. 2010. № 11. С.1185-1201.

Foley S. Vein-plus-wall-rock melting mechanisms in the lithosphere and the origin of potassic alkaline magmas // Lithos, 1992, V. 28. P.435-453.

Martin H., Smithies R.H., Rapp R., Moyen J.-F., Champion D. An overview of adakite, tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG), and sanukitoid: relationships and some implications for crustal evolution // Lithos. 2005. V. 79. P. 1-24.

ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb, Lu-Hf) И ГЕОХРОНОЛОГИЯ ИЛЬМЕНО-ВИШНЕВОГОРСКОГО ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА (УРАЛ, РОССИЯ)

Недосекова¹ И.Л., Беляцкий² Б.В., Шарыгин³ В.В.

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург,
e-mail:vladi49@yandex.ru;

²ВНИИ Океангеология, г. Санкт-Петербург,
e-mail:bbelyatsky@hotmail.ru;

³Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail:sharygin@igm.nsc.ru

Ильмено-Вишневогорский комплекс (ИВК) – один из крупнейших щелочных комплексов миаскитов, фенитов и карбонатитов с REE-Zr-Nb минерализацией, расположенный в Уральском складчатом поясе. Изотопное датирование пород и минералов ИВК с использованием разных изотопных методов (Rb-Sr и Sm-Nd изохроны по валовым составам пород и минералам – TIMS; локальное U-Pb-датирование; Lu-Hf изотопная систематика цирконов – SHRIMP и лазерная абляция (La-ICP MS); TIMS-U-Pb датирование цирконов и пироксенов) показало несколько возрастных кластеров (млн лет) – 446-420 (O₃-S); 388-383 (D₂₋₃); 335 (C₁) и 282-231 (P-T). Возрастные кластеры, установленные в породах ИВК, находятся в соответствии с основными этапами тектонического развития Уральской складчатой области [Пучков, 2010] и фиксируются изотопным датированием в других структурно-вещественных комплексах Южного Урала [Echtler et al., 1997].

Изотопные параметры ИВК (миаскит-карбонатитовый комплекс: $\epsilon_{\text{Sr}} = -6...-10$, $\epsilon_{\text{Nd}} = +3...+6$, $\epsilon_{\text{Hf}} = +4...+6$; Булдымский ультраосновной массив с карбонатитами: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70421-0.70470$, $\epsilon_{\text{Sr}} (+6...+8)$, $\epsilon_{\text{Nd}} (+1...-3)$ и $\epsilon_{\text{Hf}} (0...-2)$) показывают от умеренно деплетированных до умеренно обогащенных (типа EM1) изотопных составов и требуют деплетированного мантийного источника [Kramm et al, 1983; Недосекова и др., 2009; 2010]. Необходимо отметить, что аналогичные изотопные составы и линии развития изотопных систем имеют рифтогенные карбонатитовые комплексы ультраосновной щелочной формации (УЩК) (Карело-Кольская, Маймеча-Котуйская и др. провинции), которые локализованы в докембрийских кратонах и в краевых частях платформ. Деплетированный характер источника магм предполагает, что происхождение УЩК и карбонатитов связано с глубинной мантией, возможно с мантийными плюмами и/или со смешением плюмового компонента с обогащенным компонентом типа EM1 [Kramm 1993; Kramm, Kogarko, 1994; Bell, 2001; Kogarko et al., 2010 и др.]. Вполне обоснованно предположить, что ИВК имеет аналогичный комплексам УЩК источник магмообразования. При этом полученные изотопные данные не исключают возможности генерации щелочных магм ИВК при процессах плавления пород нижней коры или океанической коры, а также участие в качестве субстрата плавления пород УЩК, которые имеют идентичные изотопно-геохимические характеристики.

В результате изотопно-геохимических исследований установлено, что породы ИВК (как миаскиты, так и карбонатиты) обладают дивергентными изотопно-геохимическими характеристиками, сближающими их, с одной стороны, с рифтогенными карбонатитовыми комплексами УЩК, с другой стороны, – с коллизионными щелочными карбонатитовыми комплексами, формирующимися в зонах коллизии на заключительных стадиях развития орогенов при постколлизионном растяжении. Дивергентность изотопно-геохимических характеристик ИВК, вероятно, обусловлена продолжительной историей его формирования, связанной с основными тектоническими этапами становления Уральской складчатой области. Полученная совокупность геохронологических данных свидетельствует о том, что ИВК внедрился в породы кристаллического фундамента (PR₁) в нижнем палеозое и подвергся значительным преобразованиям в процессе становления Уральской складчатой

области. Геохронологические данные фиксируют внедрение щелочных пород и карбонатитов (O-S₁) и продолжительный метаморфогенный этап становления ИВК, с которым связаны процессы анатексиса, пегматитообразования, метасоматоза и рудообразования, широко проявившиеся в породах ИВК на коллизионном (D₂₋₃, C₁) и постколлизионном (P-T) этапах развития Урала.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместных проектов УрО, СО и ДВО РАН № 12-С-5-103 и программы Президиума РАН № 12-П-5-2015.

Литература.

Недосекова И.Л., Белоусова Е.А., Шарыгин В.В. Источники вещества Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса по данным Lu–Hf-изотопии в цирконах // Доклады Академии наук. 2010. Т. 435. № 2. С. 234-239.

Недосекова И.Л., Владыкин Н.В., Прибавкин С.В., Баянова Т.Б. Ильмено-Вишневогорский миаскит-карбонатитовый комплекс: происхождение, рудоносность, источники вещества (Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. №2. С. 157-181.

Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья. – Уфа: Дизайн Полиграф Сервис. 2010.– 280 с.

Bell K. Carbonatites: relationships to mantle plume activity. In: Ernst R., Buchan K.L. (eds) Mantle plumes: their identification through time // Geological Society of America Special Papers. 2001. P. 267-290.

Echtler H.P., Ivanov K.S., Ronkin Y.L. et al. The Tectono-metamorphic evolution of gneiss complexes in the Middle Urals, Russia // Tectonophysics. 1997. V. 276. P. 229-251.

Kramm U. Mantle components of carbonatite from the Kola Alkaline Province, Russia and Finland: a Nd–Sr study // European Journal of Mineralogy. 1993. № 5. P. 985-989.

Kramm U., Blaxland A.B., Kononova V.A., Grauert B. Origin of the Ilmenogorsk-Vishnevogorsk nepheline syenites, Urals, USSR, and their time of emplacement during the history of the Ural fold belt: a Rb-Sr study // The Journal of Geology, 1983. V. 91. P. 427-435.

Kramm U., Kogarko L.N. Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero agpaitic centers, Kola alkaline province, Russia // Lithos, 1994. V. 32. P. 225-242.

Kogarko L.N., Lahaye Y., Brey G.P. Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula, Eastern part of Baltic shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics // Miner. Petrol. 2010. V. 98. P. 197-208.

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ГЛУБИННЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОЛИФОРМАЦИОННОГО МАГМАТИЗМА КЕТКАПСКО-ЮНСКОЙ МАГМАТИЧЕСКОЙ ПРОВИНЦИИ АЛДАНСКОГО ЩИТА

Полин¹ В.Ф., Мицук² В.В., Ханчук¹ А.И., Сандимиров³ И.В.,
Игнатьев¹ А.В., Веливецкая¹ Т.А.

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
г. Владивосток; e-mail: vfpolin@mail.ru

²ЗАО «Зональное», г. Южно-Сахалинск; e-mail: vvm20007@mail.ru

³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва; e-mail: igsand@mail.ru

Кеткапско-Юнская магматическая провинция (ККЮМП), одна из зон мезозойской тектоно-магматической активизации (ТМА) Алданского щита, представлена серией многофазных вулканоплутонических сооружений центрального типа, протянувшихся (более, чем на 300 км) в виде дугообразной магматогенной структуры от хребта Кондёр в Аяно-Майском районе Хабаровского края в пределы южной части республики Саха (Якутия). Одновозрастные и когенетичные породам ККЮМП магматические образования известны в пределах еще 12 ареалов на территории Алданского щита. Возникновение их синхронизируется с мощной вспышкой внутриплитного магматизма в позднем мезозое. Возраст заложения, степень и стиль деформаций, петрогенезис продуктов магматической деятельности, продолжительность магматизма в ККЮМП принадлежат к ключевой информации, необходимой для оценки валидности существующих геодинамических моделей развития Сибирского континента [Парфенов и др., 1993; Ханчук и др., 1997 и др.] и выявления фундаментальных причин зарождения и затухания магматизма в зонах ТМА.

С этих позиций нами исследованы изотопные характеристики представительных пород четырех позднемезозойских комплексов ККЮМП: субщелочно-диоритоидного учурского, монзонит-сиенитового кеткапского, тефрит-фонолит-щелочнотрахитового бокурского и фойдо-щелочносиенитового дарьинского. Их геологическая, петрографическая, петролого-геохимическая и частичная геохронологическая характеристики приведены в ранее опубликованных работах [Полин, Сахно, 2004; Полин и др., 2004; 2006; 2008; 2012 и др.]. Вместе с тем, многие вопросы геологии и петрологии полиформационного мезозойского магматизма ККЮМП и всей области ТМА Алдана еще требуют своего решения. В том числе, остается дискуссионным вопрос, за счет каких источников и в результате каких процессов произошло почти синхронное формирование больших масс магматитов столь различного состава. По мнению ряда исследователей [Богатиков, Симон, 1997; Кононова и др., 1995 и др.], источник калиевых пород Центрально-Алданской зоны ТМА – метасоматизированная мантия, по изотопному составу близкая к ЕМ-I. Предполагаемый этими авторами мантийный метасоматоз имеет древний (порядка 1.5-2 млрд лет) возраст и связан с затягиванием корового материала в мантийные глубины через тектоносферную воронку. По материалам наших геохимических исследований [Полин, Сахно, 2004; Полин и др., 2004; Полин, Ханчук и др., 2006; Полин др., 2008 и др.] предложена иная модель петрогенезиса позднемезозойских полиформационных магматитов. Приводимые в работе новые данные по изотопии стронция, неодима и кислорода позволяют более обоснованно подойти к решению вопроса об источниках щелочных и субщелочных пород ККЮМП.

По результатам измерений изотопных отношений наблюдаются относительно большие диапазоны значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ для представителей разных фаз каждого из изученных комплексов. Наибольшие их вариации устанавливаются в субщелочных образованиях, наименьшие – в щелочных вулканитах, промежуточные – в щелочных плутонитах. Имеет место корреляция между величиной кремнекислотности и содержанием в породах ^{18}O , что закономерно.

Минимальные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (+2.6 ‰) наблюдаются в шохоните и щелочном трахиандезите бокурского комплекса, что в целом согласуется с кларковыми тенденциями (пониженные содержания ^{18}O характерны для ультраосновных и основных пород). В то же время, они аномально низки относительно магматических пород вообще и щелочных, в частности, и более, чем вдвое, отличаются в меньшую сторону от средних значений для подобных типов пород [Фор, 1989 и др.]. Ставшее классическим объяснение таких аномалий влиянием метеорных вод вряд ли приемлемо в нашем случае, поскольку, во-первых, породы принадлежат к разряду вулканитов, следовательно, застывали быстро, и это затрудняло бы процесс переустановки изотопных равновесий; во-вторых, они содержат мало магнетита, но много щелочей, что наводит на мысль об ответственности за низкие значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$, в первую очередь, химического состава родоначальных расплавов, обусловленного составом (в том числе, изотопным) плавящегося протолита. Тем не менее, учитывая работу Фридмана и О'Нейла [Friedman I. and J.R. O'Neil, 1977; цитируется по Фор, 1989], доказавшую возможность взаимодействия метеорной воды с магмой даже при температурах ликвидуса, полностью исключать возможность уменьшения значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ за счет этого механизма в щелочных вулканитах бокурского комплекса все же нельзя. Однако, мы останавливаемся на предположении, что подобная величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ была характерна для первоисточника расплавов, на основе, помимо высказанных соображений, также данных о «мантийных» значениях как инициальных изотопных отношений стронция и неодима, так и величин Rb/Sr в этом типе вулканитов [Полин, Сахно, Соляник, 2004]. В то же время, в феолите, имеющем смешанные, «мантийно-коровые» значения рубидий-стронциевого отношения, величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (+6.4‰) значительно выше, чем в щелочных базитах и попадает в поле значений, вполне обычных в основных и средних породах.

Максимальные величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ наблюдаются в субщелочном кварцевом диорите первой фазы учурского (субщелочно-диоритоидного) комплекса (+10.1‰) и граносиените четвертой фазы кеткапского (монзонит-сиенитового) комплекса (+9.2‰). Для граносиенита значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ попадает в разряд «нормальных» для кислых магматитов, в то время как для диорита, оно явно превышает среднетиповые величины. С учетом того, что значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ в пробе субщелочного диорита является максимальным из наблюдаемых даже и в более кислых породах учурского комплекса (равно, как и прочих комплексов ККЮМП), факт требует специального объяснения. Представляются возможными несколько вариантов. Один из них, на наш взгляд наиболее вероятный – обогащение породы ^{18}O на этапе становления плутона за счет изотопного обмена расплава с вмещающими высокоизвестковистыми осадочными породами (доломитами, доломитистыми песчаниками и алевролитами), возможно, и при участии метеорных вод. Альтернативные варианты: 1) обогащенный состав плавящегося протолита; 2) изотопный обмен с ксенолитами метаморфических пород, которыми обильно насыщены диоритоиды и андезитоиды первой фазы учурского комплекса. Следует отметить, что предполагаемый обмен кислородом между расплавом и вмещающими породами не повлиял на рубидий-стронциевую систему диоритов первой фазы, поскольку стронциевые изотопные отношения в них практически неотличимы от таковых в породах других фаз комплекса.

В целом, исключая рассмотренный случай, различия между щелочными и субщелочными образованиями имеют первопричиной, вероятно, различия в изотопном составе плавящихся субстратов: предположительно мантийного – для щелочнобазитовых пород и нижнекорового, метаморфогенного – для субщелочных магматитов. Щелочно-салические образования в своем изотопном составе несут признаки вероятного смешения корового и мантийного вещества. Не обнаружены следы какого-либо влияния на распределение изотопов кислорода процессов фракционной кристаллизации.

В отношении распределения изотопов неодима и стронция: практически все магматические породы отвечают $\epsilon\text{Nd}(-)$ типу с мало различающимся первичным изотопным составом стронция, но варьирующими от близких к BSE до несколько превышающих EM-I первичными изотопными отношениями неодима, что явно свидетельствует о различиях

источников родоначальных расплавов для разных типов пород. Подобное распределение фигуративных точек тяготеет к гиперболе смешения пород нижней континентальной коры и континентальных оливиновых базальтов, по [Фор, 1989], на уровне 0.1-0.2 частей примеси гранулитового вещества. Сходные данные приведены в [Богатиков, Симон, 1997; Кононова и др., 1995] для пород Мурунского массива и Центрально-Алданской зоны ТМА Алданского щита, где они трактуются, как признаки происхождения пород из расплавов, образовавшихся в метасоматизированной мантии (типа EM-I). Подобному представлению в нашем случае противоречит изотопия неодима и стронция в малиньите и вишневитовом сиените дарьинского комплекса, наиболее приближенных по составу к родоначальным для его пород расплавам. Их изотопные составы близки примитивной мантии (либо BSE), но никак не обогащенной. Тренд, направленный к области составов обогащенной мантии типа EM-I, образуют щелочно-салические породы как этого комплекса, так и бокурского, для которых, по данным геохимии, предполагается «мантийно-коровое» происхождение. На этот же тренд, совпадающий с гиперболой смешения производных деплетированной мантии и нижнекоровой компоненты, попадают и составы всех субщелочных пород ККЮМП. Здесь важно подчеркнуть, что фигуративные точки амфиболитов и кристаллосланцев из комплекса кристаллического основания Алданского щита также близки к полю составов EM-I.

Величины модельного Sm-Nd возраста источников магм для учурских пород составляют: $T_{DM} = 1570-1226$ млн лет, $T_{DM2} = 1498-1284$ млн лет; для кеткапских получены более высокие значения: $T_{DM} = 1730-1420$ млн лет, $T_{DM2} = 2025-1530$ млн лет; для бокурских – близкие к учурским: $T_{DM} = 1447-1332$ млн лет, $T_{DM2} = 1620-1454$ млн лет. Модельные возраста источников дарьинских магматитов образуют два временных интервала с полутора-двукратным расхождением по величинам: $T_{DM} = 746-655$ млн лет (источник щелочно-базитовых пород) и 1309-1054 млн лет (источники щелочно-салических разностей); $T_{DM2} = 936-771$ млн лет (щелочно-базитовый источник) и 1552-1285 млн лет (источники щелочно-салических образований). Очевидно, что коровая предыстория щелочно-базитовых пород дарьинского комплекса была значительно более короткой, чем таковая кеткапских монзонитоидов и учурских субщелочных диоритоидов-гранитоидов. С учетом вероятной близости изотопного состава щелочно-базитовых дарьинских пород к составу родоначального мантийного расплава для щелочных плутонитов логичным является предположение о мантийном происхождении источника и его неопротерозойском (вендском) возрасте, в первом приближении совпадающим с возрастом пород платиноносного гипербазитового кондёрского комплекса Алдана. Прочие величины модельных возрастов (в том числе и для проанализированных разностей бокурских щелочных базитов) являются, по-видимому, гибридными от возрастов корового архейско-протерозойского протолита и мантийного резервуара. Эти данные и их интерпретация значимо разнятся от подобных характеристик, приводимых в [Богатиков, Симон, 1997; Кононова и др., 1995] для Центрально-Алданской провинции.

В кеткапских и учурских породах, имеющих относительно древние, мезо- и палеопротерозойские модельные возраста источников, низкие величины инициального стронциевого отношения увязываются с низкими величинами Rb/Sr (0.002-0.01) в предполагаемых источниках, за которые мы принимаем древние кристаллические породы Алданского щита [Полин, Ханчук и др., 2006; Полин, Сахно и др., 2008 и др.].

Рассчитанные величины $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (0.09-0.125) отвечают, в большей мере, наблюдаемым в породах континентальной коры (0.05-0.12), чем в мантии (0.12-0.20), хотя многие из них являются пограничными между мантийными и коровыми значениями.

Незначительный разброс стронциевых отношений в субщелочных образованиях, особенно в породах учурского комплекса, свидетельствует о близости составов их источников и об отсутствии значительных нарушений в рубидий-стронциевой изотопной системе этих пород. Все магматиты ККЮМП, судя по низким $I \text{ Sr}_0$ (0.702-0.705), образовались из источников с низким Rb/Sr отношением. Традиционно, подобные источники принято отождествлять с мантией. Однако, учитывая малые величины этого отношения в

изученных метаморфических породах Алданского щита (0.004 – в амфиболите, 0.009 – в метаплагиограните и 0.002-0.01 – в амфиболовых гнейсах), а также данные геохимических исследований [Полин, Сахно, 2004; Полин и др., 2004; 2006; 2008 и др.] и материалы этого сообщения, можно предположить, что источником диоритоидов и монцонитоидов ККЮМП была не мантия, а континентальная кора, представленная в изученном регионе архейскими и протерозойскими ортоамфиболитами, ортокристаллосланцами, ортогнейсами, метагранитами и метапелитами.

Согласно данным изотопного исследования, родоначальные расплавы субщелочных пород, как это следует и из материалов предшествующего геохимического изучения, образовались, вероятно, при плавлении разнородного нижнекорового материала с «мантийными» изотопно-геохимическими характеристиками, под воздействием глубинного флюидно-теплого потока, проводником которого служила колонна мантийных щелочнобазитовых магм. Исходные расплавы базитовых щелочных пород дарьинского и бокурского комплексов, судя по комплексу признаков, являлись продуктами глубокого мантийного уровня. Происхождение щелочно-салических магм этих комплексов увязывается с масштабным избирательным усвоением корового материала высокотемпературными флюидизированными мантийными магмами в процессе их подъема к поверхности.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта ДВО РАН, СО РАН и УРО РАН, № 12-2-СУ-08-013.

Литература

Богатиков О.А., Симон А.К. Магматизм и геодинамика главных возрастных эпох в истории Земли // Herald of the DGGGMS RAS, 1997. № 2. V. 1. <http://www.scgis.ru/russian/cp1251/dgggms/2-97/magma.htm>

Кононова В.А., Первов В.А., Богатиков О.А. и др. Мезозойский калиевый магматизм Центрального Алдана: Геодинамика и генезис // Геотектоника. 1995. № 3. С. 35-45.

Парфенов Л.М., Натапов Л.М., Соколов С.Д., Цуканов Н.В. Террейны и аккреционная тектоника Северо-Востока Азии // Геотектоника. 1993. № 1. С. 68-78.

Полин В.Ф., Мицук В.В., Ханчук А.И., Глебовицкий В.А., Будницкий С.Ю. и др. Геохронологические рубежи субщелочного магматизма Кеткапско-Юнской магматической провинции Алданского щита // Доклады Академии наук. 2012. Т. 442. № 1. С. 83-89.

Полин В.Ф., Сахно В.Г. Петрогенезис щелочных вулканитов Кеткапско-Юнской магматической провинции Алдана // Доклады Академии наук. 2004. Т. 394, № 3 С. 364-367.

Полин В.Ф., Сахно В.Г., Сандимирова Г.П., Цурикова Л.С. Петрология мезозойского монцонит-сиенитового магматизма Кеткапско-Юнской магматической провинции Алданского щита // Доклады Академии наук. 2008. Т. 418. № 1. С. 74-80.

Полин В.Ф., Сахно В.Г., Соляник А.Н. Петрогенезис дарьинского щелочного комплекса Кеткапско-Юнской магматической провинции Алдана // Доклады Академии наук, 2004. Т. 398. № 3. С. 384-389.

Полин В.Ф., Ханчук А.И., Дриль С.И., Сандимирова Г.П., Цурикова Л.С. Петрогенезис золотоносных диоритоидов Кеткапско-Юнской магматической провинции Алданского щита // Доклады Академии наук. 2006. Т. 409. № 2. С. 241-247.

Ханчук А.И., Голозубов В.В., Мартынов Ю.А., Симаненко В.П. Раннемеловая и палеогеновая трансформные окраины (калифорнийский тип) Дальнего Востока России // Тектоника Азии. Тез. XXX тектонического совещ. Москва, 1997. С. 240-243.

Фор Г. Основы изотопной геологии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 590 с.

ИЗОТОПНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ДАРАСУНСКОЙ ЗОЛОТОРУДНОЙ ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Прокофьев¹ В.Ю., Дубинина¹ Е.О., Зорина² Л.Д., Авдеенко¹ А.С., Иконникова¹ Т.А.

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, e-mail: vpr@igem.ru

²Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: irazor@rambler.ru

Месторождения золота Дарасунского рудного поля представляют собой фрагменты единой флюидно-магматической рудообразующей системы (ФМРС), расположенные на разном расстоянии от магматического очага и различающиеся минеральным составом руд, физико-химическими параметрами рудоотложения и составом рудообразующего флюида [Прокофьев и др., 2008; Prokofiev et al., 2009; 2010 и др.].

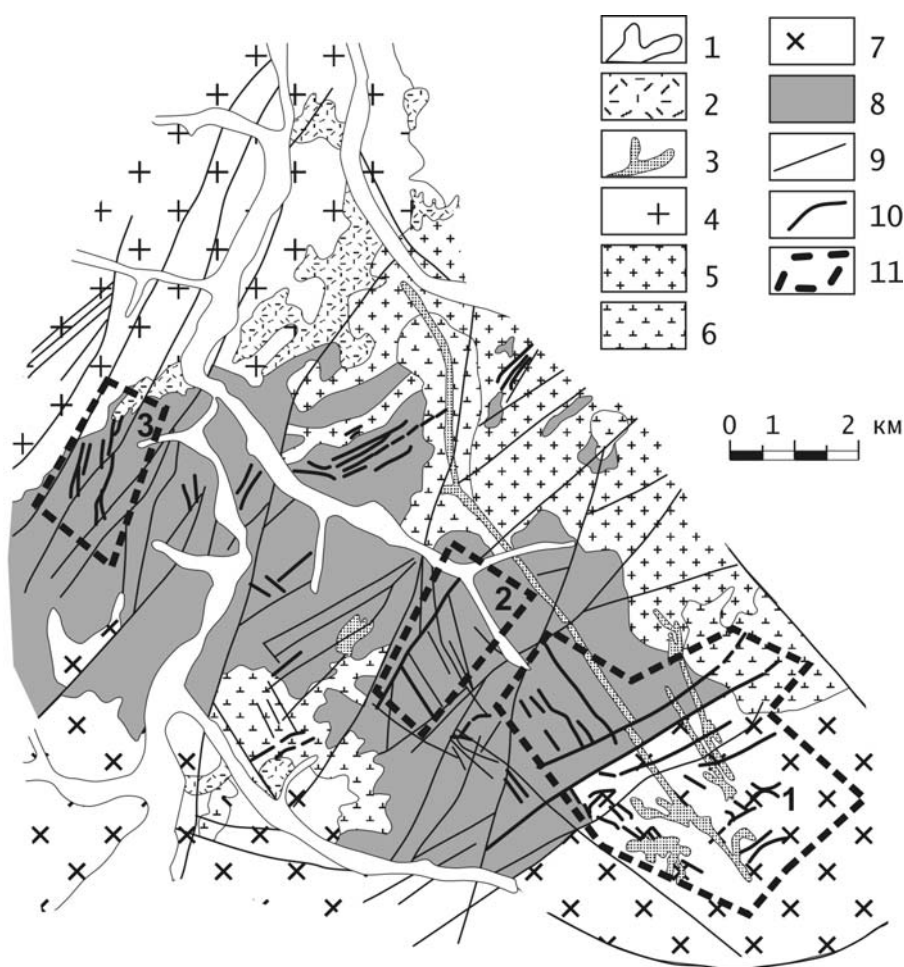


Рис. 1. Геологическая карта Дарасунского рудного поля (по материалам Дарасунской геологоразведочной экспедиции).

1 – аллювиальные отложения; 2, 3 – амуджиканский комплекс (J_{2-3}): 2 – вулканиты, 3 – субвулканические и дайковые тела порфировых пород: диоритовые порфиры, гранодиорит-порфиры, гранит-порфиры и др.; 4 – амананский комплекс (Т) – биотит-роговообманковые граниты, гранодиориты; 5, 6 – олекминский комплекс (PZ_3-MZ_1): 5 – биотитовые и лейкократовые граниты, 6 – сиениты, граносиениты, кварцевые сиениты; 7 – крестовский комплекс (PZ_2) – диориты, кварцевые диориты, гранодиориты; 8 – кручининский комплекс метаморфизованных габброидных пород (PZ_1): гранитизированные габбро, амфиболиты, габбро-диориты, троктолиты; 9 – тектонические нарушения; 10 – рудные тела; 11 – месторождения: 1 – Дарасун, 2 – Теремкинское, 3 – Талатуй.

Дарасунское рудное поле приурочено к блоку магматических пород палеозойского возраста и включает в себя три месторождения золота разного масштаба (рис. 1): Дарасун (около 100 т Au), Теремкинское (10 т Au) и Талатуй (около 30 т Au). Месторождение Дарасун представлено скоплением более 200 крутопадающих сульфидно-кварцевых жил с турмалином и большим количеством сульфидов (главным образом пиритом и арсенопиритом) с золотом, вкрапленным в сульфиды и ассоциирующим с сульфосолями и теллуридами висмута. Теремкинское месторождение образовано сочетанием пологих и крутопадающих кварцевых жил с самородным золотом и сульфосолями висмута. Для месторождения Талатуй характерны метасоматические рудные тела с продуктивными золото-турмалин-пирит-магнетитовой и халькопиритовой (с молибденитом) минеральными ассоциациями. Руды месторождений Теремкинское и Талатуй полностью локализованы в основных породах, в то время, как наиболее крупное месторождение рудного поля – Дарасун, находится наполовину в основных, а наполовину – в кислых породах. Руды всех трех месторождений пространственно и генетически связаны с богатыми калием породами амуджиканского субвулканического комплекса средне-верхнеюрского возраста.

Температуры гомогенизации флюидных включений в минералах из руд всех трех месторождений Дарасунской ФМРС свидетельствуют о постепенном увеличении температур начала процесса от месторождения Дарасун к месторождению Талатуй. В целом распределение температур на всех трех месторождениях одномодальное, с максимумом в районе 300-350°C, который совпадает с интервалом наиболее интенсивной гидротермальной деятельности. Установлен также гетерогенный характер рудообразующего флюида для начальных стадий процесса рудоотложения всех трех месторождений.

Исследование флюидных включений показало заметное отличие состава флюидов изученных месторождений. В рудообразующем флюиде месторождения Дарасун зафиксированы максимальные концентрации углекислоты, метана, гидрокарбонат-иона, калия, лития, мышьяка, молибдена, сурьмы, меди, цинка, свинца, тория, урана, галлия, германия, скандия, железа, ванадия, иттрия, индия, олова, бария, вольфрама, теллура, ртути и селена. Во флюиде Теремкинского месторождения обнаружены максимальные концентрации магния, бора, серебра, кадмия, висмута и золота. Рудообразующие флюиды месторождения Талатуй отличаются максимальными концентрациями хлора, сульфат-иона, натрия, кальция, брома, рубидия, цезия, стронция, марганца, таллия и редких земель. В целом, полученные результаты свидетельствуют о фракционировании состава рудообразующего флюида в Дарасунской рудообразующей системе.

Изучен изотопный состав кислорода силикатов и оксидов (турмалина, кварца, магнетита, гематита, КПШ) и карбонатов из руд всех трех месторождений золота. Изотопный состав кислорода силикатов и оксидов изучался методом фторирования с использованием лазерного нагрева. Измерения изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в выделенном и очищенном кислороде проводились на масс-спектрометре DELTA^{plus} (Finnigan) в режиме двойного напуска. Точность определения величин $\delta^{18}\text{O}$ этим методом составила $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ). Определение изотопного состава O и C карбонатов проведено методом разложения в ортофосфорной кислоте при 70 °C. Масс-спектрометрические измерения полученного при разложении карбонатов CO₂ проводились на приборе Delta V+ (Finnigan) в режиме постоянного потока гелия с использованием комплекса GasBenchII и автосэмплера GC PAL. Точность изотопного анализа составила ± 0.1 и $\pm 0.2\text{‰}$ (1σ) для величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответственно.

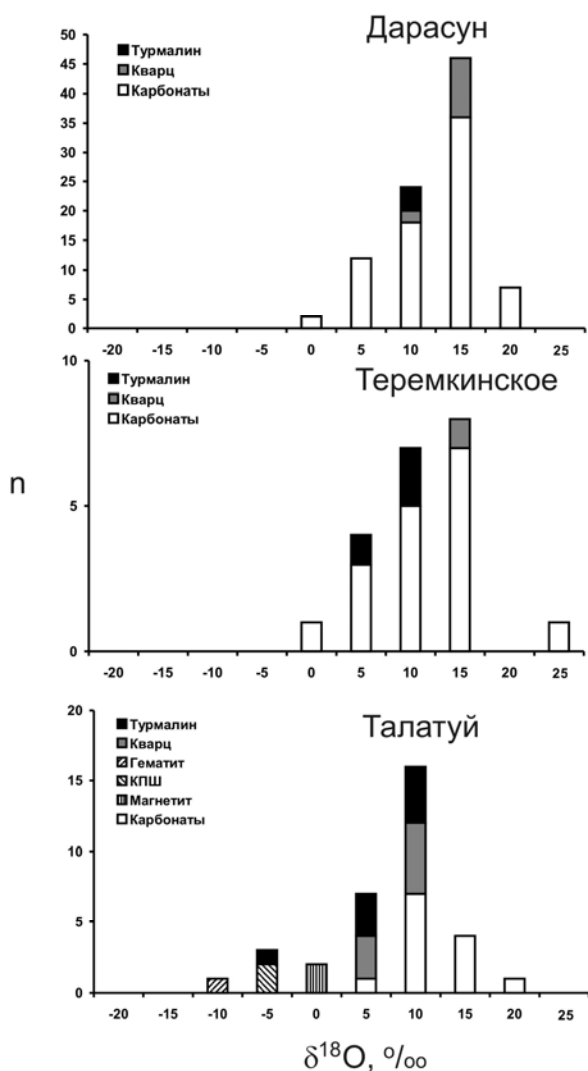


Рис. 2. Величины $\delta^{18}\text{O}$ минералов месторождений золота Дарасунского рудного поля.

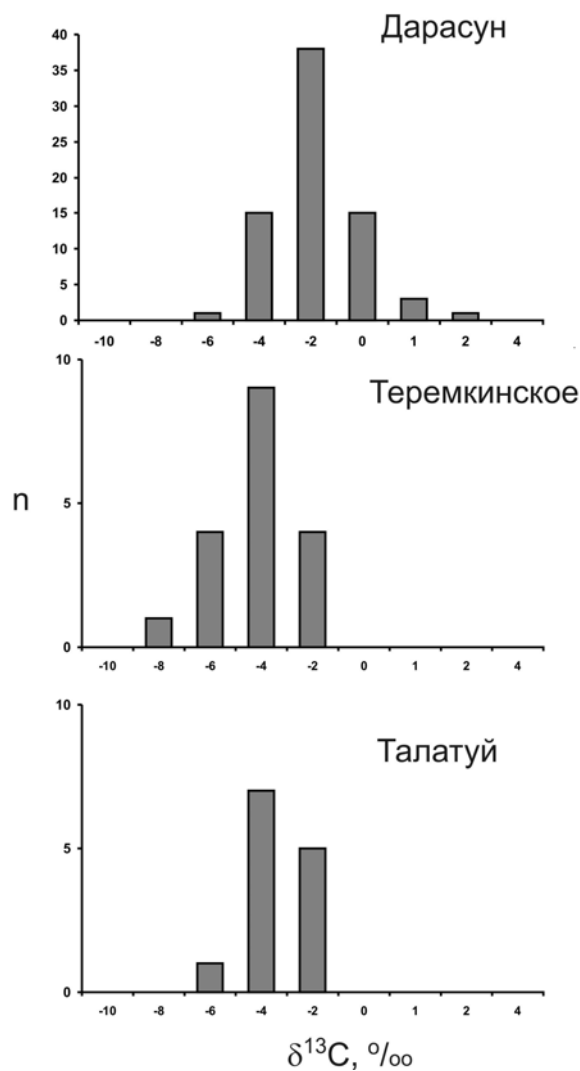


Рис. 3. Величины $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов месторождений золота Дарасунского рудного поля.

Результаты изучения изотопного состава кислорода минералов руд месторождений Дарасун, Теремкинское и Талатуй приведены на рис. 2. В целом, изотопно-кислородные параметры исследованных минералов всех трех месторождений оказались достаточно близкими, можно отметить лишь небольшую тенденцию к облегчению изотопного состава кислорода минералов руд от месторождения Дарасун к месторождению Талатуй, т. е. с возрастанием начальной температуры рудного процесса. В этом же направлении расширяется диапазон разброса значений $\delta^{18}\text{O}$ преимущественно в область легких составов. Данные по изотопному составу кислорода карбонатных минералов из руд этих месторождений, частично взятые из публикаций [Прокофьев и др., 2007; 2010] и дополненные в настоящей работе, также вписываются в эту закономерность. В пределах отдельно взятых месторождений наблюдается утяжеление изотопного состава кислорода от минералов ранних ассоциаций к поздним карбонатам для руд месторождения Талатуй и обратная тенденция для руд месторождения Дарасун.

Полученные результаты согласуются с поведением изотопного состава кислорода гетерогенного рудообразующего углекислотно-водного флюида в процессе эволюции единой флюидно-магматической системы с начальным изотопным составом водной фазы флюида +7 ‰ для месторождения Талатуй и +9 ‰ для месторождения Дарасун. По современным представлениям эти параметры соответствуют водному флюиду магматогенной природы. Гетерогенизация флюида, содержащего значительные количества углекислоты, сопровождается фракционированием изотопов кислорода. В результате отделения

углекислоты, обогащенной изотопом ^{18}O , из нижних горизонтов рудообразующей системы и ее поступления в вышележащие горизонты происходит обогащение тяжелым изотопом кислорода флюида более высоких горизонтов. Изотопный состав кислорода рудообразующего флюида в нижней части системы при этом становится изотопно-облегченным. После прекращения процесса гетерогенизации конвекция в рудообразующей системе приводит к постепенному выравниванию изотопного состава флюида между разными уровнями, что выражается в облегчении изотопного состава кислорода поздних карбонатов месторождения Дарасун и утяжелении изотопного состава поздних карбонатов месторождения Талатуй.

Исследование изотопного состава углерода карбонатов рудных жил показали наличие легкого по изотопному составу углерода в карбонатах руд месторождений Теремкинское и Талатуй. Этот углерод вполне мог иметь магматический источник. В рудах месторождения Дарасун появляются карбонаты с относительно тяжелым изотопным составом углерода, которые могут свидетельствовать о протекании окислительно-восстановительных реакций, связанных с осаждением золота. Главной реакцией такого рода могло быть окисление железа вмещающих пород, сопровождавшееся восстановлением золота и осаждением его из раствора.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено зональное распределение изотопного состава кислорода и углерода в минералах золотых руд месторождений Дарасунской рудной системы, которое можно объяснить разными причинами. Появление флюида с легким изотопным составом кислорода в рудообразующих флюидно-магматических системах может быть вызвано процессами фракционирования изотопов при гетерогенизации флюида, а не поступлением в систему изотопно-облегченных вод метеогенной природы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 12-05-01083-а и № 11-05-12070фи-м) и проекта Международной геологической корреляции Юнеско IGCP 540.

Литература

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Винокуров С.Ф., Зорина Л.Д., Чернова А.Д., Кряжев С.Г., Краснов А.Н., Горбачева С.А. Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил // Геология рудных месторождений. 2010. № 2. С. 91-125.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Зорина Л.Д., Гарофало П., Гричук Д.В., Селектор С.Л. Флюидный режим Дарасунской рудообразующей системы на разных уровнях глубинности // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS. М.: ИГЕМ РАН, 2008. Том. 2. С. 108-112.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Коваленкер В.А., Акинфиев Н.Н., Бакшеев И.А., Краснов А.Н., Юргенсон Г.А., Трубкин Н.В. Состав, условия формирования руд и генезис месторождения золота Талатуй (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. №1. С. 37-76.

Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Baksheev I.A., Grichuk D.V., Krasnov A.N., Selector S.L. Vertical mineralogical-geochemical zoning of Mesozoic Transbaikalia fluid-magmatic gold systems // Large igneous Provinces of Asia, Mantle Plumes and Metallogeny. Abstracts of the international symposium. Novosibirsk, 2009. P. 251-254.

Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selector S.L. Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia // Economic Geology. 2010. V. 105. №2. P. 395-416.

Sr, Nd, Hf, Pb ИЗОТОПНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БАЗАЛЬТОВ ПОДНЯТИЯ ШАТСКОГО (СЕВЕРО-ЗАПАДНАЯ ЧАСТЬ ТИХООКЕАНСКОЙ ПЛИТЫ) И U-Pb ДАТИРОВАНИЕ ИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ

Романова^{1,2} И.В., Мерфи² Д.Т., Хейдольф³ К., Гельдмахер³ Й.

¹*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: romanovaiv@ipgg.nsc.ru*

²*Школа наук о Земле, экологии и биологии, Технологический Университет Квинсланда,
г. Брисбан, Австралия e-mail: i.romanova@qut.edu.au*

³*IFM-GEOMAR, г. Киль, Германия*

Поднятие Шатского – большое океаническое плато (размером ~ 500 000 км²), сформированное 140-150 млн лет назад, в системе тройного сочленения плит, и характеризующееся высокими скоростями магмообразования (1.2-4.6 км³/г), подобно другим Большим Магматическим Провинциям (LIP) [Nakanishi et al., 1999; Mahoney et al., 2005; Bryan, Ernst, 2008]. Плато расположено в северо-западной части Тихого океана и состоит из трех массивов – самого крупного Тамю (возраст внедрения 145 млн лет), Ори (142 млн лет) и наименьшего массива Ширшова (135 млн лет), переходящими в горный хребет Папанина (128-125 млн лет). Сформировалось ли поднятие Шатского внедрением мантийного плюма или в быстроразвивающемся тройном сочленении плит вследствие неглубинных тектонических процессов – вопрос, который остается дискуссионным [Sager, 2011]. Геохимические исследования должны помочь в определении мантийных источников и условий мантийного плавления, которые привели к формированию этой Большой Магматической Провинции [Sager et al., 2010].

Шесть скважин пробурено на трех массивах поднятия Шатского: одна (1213В) во время программы океанского бурения (ODP Leg 198) [Mahoney et al., 2005] и пять (U1346А-U1350А) – во время экспедиции 324 интегрированной программы океанского бурения (IODP) [Sager et al, 2010]. Большинство пород массивов Тамю (скв. U1347А и 1213В) и Ори (скв. U1349А и U1350А) по содержанию SiO₂ и сумме щелочей соответствуют составам базальтов. Аналогичный состав пород установлен и в образцах с расположенного вблизи океанского дна (скв. 1179D) [Mahoney et al., 2005].

Породы из скважин U1347А и 1213В (массив Тамю) и U1350А (массив Ори) показывают близкие к N-MORB мультиэлементные спектры и распределения редкоземельных элементов (РЗЭ). Однако эти наименее измененные породы поднятия Шатского характеризуются небольшим обогащением легкими РЗЭ и обеднением тяжелыми. Сильно измененные базальты массива Ширшова (U1346А) сходны по составу породам из скважин U1347А, 1213В и U1350А, за исключением еще более низких концентраций тяжелых РЗЭ и значительно более высоких содержаний мобильных крупноионных литофильных элементов (U, Cs, Rb). Таким образом, эти базальты показывают наиболее низкие содержания тяжелых РЗЭ среди других пород плато, что, вероятно, свидетельствует о высокой степени частичного плавления или о присутствии граната в источнике.

Породы из скважины U1349А (массив Ори) характеризуются значительно более низкими концентрациями высокозарядных, крупноионных литофильных и легких редкоземельных элементов, чем N-MORB и породы из других скважин (включая U1350А из того же массива). Значение отношения (La/Yb)_N для образцов из U1349А составляет 0.21-0.31, тогда, как для пород из U1346А, U1347А, U1350А возрастает до 1.42-1.63, 1.22-1.73 и 1.10-4.27, соответственно.

Крупноионные литофильные элементы Cs, Rb, K, U и Sr для пород из скважин U1346А и U1349А широко варьируют по содержаниям, при этом они, как правило, характеризуются ярковыраженными положительными аномалиями.

Базальты поднятия Шатского изменены в разной степени, вплоть до полного замещения первичных минералов (оливина, клинопироксена, плагиоклаза) кальцитом, глинистыми минералами, цеолитами и др. Во многих образцах керна скважин на разных

горизонтах были обнаружены породы с высокими U/Pb значениями. Эти повышенные значения отражают урановое обогащение пород в результате циркулирования морских вод и еще более радикальны на границах с осадочными породами. Такие границы обычно показывают высокие значения естественного гамма-излучения. Мы предполагаем, что интенсивность изменения базальтов зависит от степени проникновения морской воды в магматические породы.

Породы из двух скважин – U1346A (массив Ширшов) и U1349A (массив Ори) – отличаются наибольшей степенью замещения пород, также как и наибольшими значениями естественного гамма-излучения. Обе скважины расположены на вершинах массивов поднятия Шатского, где, вероятно, взаимодействие порода-флюид было наибольшим.

Мы приводим наши Pb изотопные данные и эксперименты по растворению для пород с пяти разных горизонтов скважины U1346A. Эти данные могут быть нанесены на Pb-Pb изохрону и показать эволюцию замещения базальтов массива Ширшова. Полученные результаты могут быть сопоставлены с Ag/Ag возрастными данными метаморфизма. Эти исследования важны для изучения циркулирования морских вод в породах океанических плато после окончания вулканизма.

Образцы массива Тамю (U1347A и 1213B) образуют тесные скопления на изотопных графиках Pb, Sr, ϵNd и ϵHf . Для массива Ори данные (U1350A) также группируются, но не так тесно, как для массива Тамю. Для образцов из скважин U1346A и U1349A получены широкие интервалы значений в изотопных парах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, что отражает процессы замещения пород с изменением отношений U/Pb и Rb/Sr. На графике $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, который мог бы отражать возраст магматизма поднятия Шатского, данные для пород из этих скважин попадают на эрохроны в 99 млн лет (U1349A) и 157 млн лет (U1346A). Последнее значение древнее самого плато, и поэтому не имеет значения.

Несмотря на процессы изменения базальтов, значения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и ϵNd для скважин U1349A и U1346A, а также ϵHf для U1346A не показывают разброса, и, следовательно, гидротермальные процессы не разрушили Th/Pb, Sm/Nd и Lu/Hf системы, и их можно использовать для определения источника. Для более измененных пород изотопные составы несколько ближе к источнику DMM (деплетированной MORB мантии). Тем не менее, все полученные данные по базальтам плато близки друг к другу и попадают в поле (или располагаются вблизи него) Восточно-Тихоокеанского поднятия (скорректированного на время 144 млн лет).

Изотопные данные почти не отличимы от состава Восточно-Тихоокеанского поднятия, предполагая DMM как доминирующий источник пород. Небольшой тренд в сторону DMM от пород наиболее молодого массива Ширшова к массиву Ори и наиболее древнему массиву Тамю прослеживается на графиках $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - \epsilon\text{Nd}$ и $\epsilon\text{Hf} - \epsilon\text{Nd}$. Такой тренд согласуется с плюм-теорией происхождения плато, где последующие магмы все менее смешиваются с верхнемантийным материалом, отражая нижнемантийный (более примитивный) источник. Таким образом, доминирующий компонент DMM в источнике магматизма поднятия Шатского возможен как при формировании глубинного мантийного плюма, так и в результате близповерхностных литосферных процессов. Более детальные исследования необходимы для того, чтобы подойти к решению этой проблемы.

Литература

Bryan S.E., Ernst R.E. Revised definition of large igneous provinces (LIPs) // *Earth-Science Reviews*. 2008. V. 86. № 1-4. P. 175-202.

Nakanishi M., Sager W.W., Klaus A. Magnetic lineations within Shatsky Rise, northwest Pacific Ocean: Implications for hot spot-triple junction interaction and oceanic plateau formation // *Journal of Geophysical Research Solid Earth*. 1999. V. 104. № B4. P. 7539-7556.

Mahoney J.J., Duncan R.A., Tejada M.L.G., Sager W.W., Bralower T.J. Jurassic-Cretaceous boundary age and mid-ocean-ridge-type mantle source for Shatsky Rise // *Geology*. 2005. V. 33. № 3. p. 185-188.

Sager W.W., Sano T., Geldmacher J., and the Expedition 324 Scientists. Shatsky Rise formation. Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program. Tokyo: Integrated Ocean Drilling Program Management International Incorporation. 2010, V. 324. doi:10.2204/iodp.proc.324.2010.

Sager W.W. How do oceanic plateaus form? Clues from drilling at Shatsky Rise // Eos. 2011. V. 92. № 5. P. 37-38.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОСТАВА ЦИРКОНОВ ИЗ ЭКЛОГИТОВ ПО РЕДКИМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ

Скублов С.Г.

*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург,
e-mail: skublov@yandex.ru*

Геохимические отличия цирконов магматического генезиса от метаморфических, являющихся либо продуктом перекристаллизации первично-магматических цирконов, либо самостоятельными кристаллами, возникающими в ходе метаморфизма, широко используется при интерпретации результатов U-Pb цирконометрии. Общей чертой геохимии метаморфических цирконов является «сглаживание» типичных для магматических цирконов характеристик: например, Th/U отношение, как правило, не превышает 0.2; Eu- и Ce-аномалии редуцированы или отсутствуют; а совместная кристаллизация с гранатом при метаморфизме приводит к понижению содержания HREE в цирконе [Rubatto, 2002 и др.]. Именно для цирконов из эклогитов, в которых гранат присутствует всегда, пологий спектр HREE при низком уровне их содержания, наряду с отсутствием отрицательной Eu-аномалии, является характерным признаком, устойчиво повторяющимся в эклогитах из разных регионов, несмотря на различия их валовых составов [Rubatto, 2002; Liati et al., 2009 и др.].

Нами проведено обобщение максимально большого количества опубликованных на настоящий момент аналитических данных по составу цирконов из эклогитов, чтобы выявить универсальные закономерности распределения в них редких и редкоземельных элементов. Всего было отобрано 877 единичных анализов, выполненных по цирконам из 96 образцов и приведенных в 46 публикациях. Аналитические работы были выполнены преимущественно методом LA-ICP-MS с подчиненным количеством анализов цирконов на ионном микрозонде методом SIMS. Основу выборки составили цирконы из активно изучаемых в последнее время комплексов эклогитов Китая. Эклогиты Европы представлены комплексами Альп, Норвегии, Богемии и Родоп; их дополняют эклогиты из Гренландии и Канады, а также других регионов. В выборке участвуют цирконы из собственно эклогитов (метабазитов), из метаультрабазитов, кислых и средних пород (гнейсов), а также из мраморов, жадеититов и синхронных с эклогитовым метаморфизмом кварцевых жил. Цирконы были разделены на две группы: из комплексов сверхвысокого давления и из обычных по давлению эклогитов.

Усредненный спектр распределения REE в цирконе отличается слабо дифференцированным распределением REE с практически плоским профилем в области HREE на уровне 10 хондритовых отношений, отсутствием Eu-аномалии и редуцированной положительной Ce-аномалией. Характерной особенностью является близкое нормированное содержание Pr и Nd, что приводит к появлению некоторого провала спектра распределения в области Nd – так называемое «Nd-корыто». Половина всех проанализированных цирконов из эклогитов составляет довольно узкую, шириной не более полпорядка содержания, конформную с усредненным составом полосу (рис.). Суммарное содержание REE в цирконах из эклогитов достаточно низкое – около 22 ppm, не превышающее для 95% анализов 107 ppm. Эта величина заметно ниже, чем установлено для цирконов иного, не связанного с эклогитовым метаморфизмом генезиса. Суммарное содержание LREE в цирконах из эклогитов вообще не превышает 2 ppm (95% – 12 ppm). По соотношению HREE-LREE

цирконы из метабазитов и гнейсов практически не отличаются друг от друга. Несколько более низкое содержание HREE – у цирконов из метаультрабазитов и жадеититов, отличающихся друг от друга соответственно повышенным и пониженным содержанием LREE. Составы цирконов из комплексов сверхвысокого и высокого давления значимо не отличаются. Однако при сравнении областей сгущения точек устанавливается тенденция, что цирконы из «нормальных» эклогитов содержат меньшее количество LREE, но большее – HREE.

Величина Eu-аномалии колеблется в районе 1, но допускается существование слабо выраженной как отрицательной, так и положительной Eu-аномалии. Отличия для цирконов из разных по составу пород здесь не устанавливаются. Для цирконов из гнейсов характерна меньшая величина положительной Ce-аномалии – не более 20, для цирконов из метабазитов Ce/Ce* достигает 100. Для цирконов из эклогитов сверхвысокого давления чаще отмечается положительная Eu-аномалия, в цирконах из эклогитов высокого давления Eu-аномалия либо отсутствует, либо слабо выражена и отрицательная. Пологий, почти горизонтальный спектр в области HREE является устойчивой характеристикой цирконов из эклогитов. Цирконы из метабазитов образуют кучное облако точек; цирконы из гнейсов, напротив, отличаются более широким разбросом значения показателя дифференцированности HREE. У цирконов из эклогитов на нормированных графиках распределения REE наблюдается пологий «корытообразный» наклон линии спектра Pr-Nd по сравнению с участком Nd-Sm. В цирконах из гнейсов, испытавших эклогитовый метаморфизм, «Nd-корыто» проявлено слабее.

Содержание Y положительно коррелируется с содержанием HREE и общим содержанием REE, в который HREE вносят гораздо более существенный вклад, чем LREE. Половина всех цирконов из эклогитов по содержанию REE попадает в интервал 20-70 ppm при среднем значении 34 ppm. Цирконы из метабазитов и гнейсов не разделяются по содержанию Y; пониженным содержанием Y характеризуются цирконы из метаультрабазитов. В цирконах из эклогитов высокого давления содержание Y в основном не менее 10 ppm. Самое низкое (меньше 10 ppm) содержание как Y, так и всех REE, отмечено для цирконов из эклогитов сверхвысокого давления.

Цирконы из эклогитов отличаются пониженным содержанием Th, часто даже ниже порога чувствительности аналитического метода. В цирконах из эклогитов у 75% анализов оно не превышает 10 ppm при среднем содержании около 3 ppm. Минимальным содержанием Th отличаются цирконы из жадеититов. Цирконы из метабазитов, по сравнению с цирконами из гнейсов эклогитовой фации, характеризуются более широким спектром содержания Th и большим количеством цирконов с меньшим содержанием. Такая же закономерность устанавливается при сравнении цирконов из эклогитов высокого и сверхвысокого давления – в последних содержание Th, как правило, больше 1 ppm. Содержание U положительно коррелируется с содержанием Th, составляя в среднем 100 ppm, что меньше среднего значения для метаморфических цирконов в несколько сотен ppm. Th/U отношение в цирконах из эклогитов в среднем составляет 0.03 (для 75% цирконов не больше 0.07). Минимальная величина Th/U отношения отмечена для цирконов из жадеититов. У цирконов из гнейсов, по сравнению с цирконами из метабазитов, более низкое Th/U отношение при сопоставимом содержании Th за счет более высокого содержания U. Цирконы из метаультрабазитов характеризуются повышенным значением Th/U. У цирконов из эклогитов высокого давления Th/U отношение не превышает 0.1-0.3.

Содержание Hf максимально в цирконах из жадеититов – до 50000 ppm и более. В среднем оно составляет около 11000 ppm, значительно превышая типовое значение для циркона из соответствующего магматического протолита. В цирконах из метабазитов содержание Hf более низкое, но не меньше 8000 ppm. В цирконах из гнейсов оно около 10000 ppm и больше. Если не рассматривать жадеититы, то цирконы из комплексов высокого и сверхвысокого давления практически не отличаются по содержанию Hf.

Содержание других редких элементов невелико по сравнению с цирконами иного генезиса. Неформульные элементы Sr и Nb, содержание которых повышается только в гидротермально-метасоматических цирконах, присутствуют в количестве, не превышающем 1 ppm. Содержание P тоже невелико, в среднем около 40 ppm и менее 134 ppm для 95% цирконов. Это согласуется с невысоким содержанием трехвалентных REE и Y, вхождение которых в кристаллическую решетку циркона компенсируется изоморфизмом пятивалентного P по ксенотимовой схеме изоморфизма. Содержание Ti в среднем составляет около 8 ppm, варьируя для большинства цирконов от 2 до 35 ppm. Такой разброс значений соответствует диапазону содержания Ti в метаморфических цирконах, к которым возможно применение в цирконе термометра в присутствии Ti-содержащего минерала-буфера и кварца.

Проведенное обобщение всех доступных опубликованных данных по редкоземельному составу цирконов из эклогитов позволяет выявить определенные закономерности состава, не зависящие от конкретных геологических особенностей (возраста эклогитов, регионально-геологического положения, сложности метаморфической истории). Эти закономерности одинаково проявлены в цирконах из различных по составу пород, наиболее распространенных в эклогитовых комплексах – метабазитов и гнейсов. В целом они не зависят от того относятся ли эклогиты к породам сверхвысокого или просто высокого давления и потому являются универсальными закономерностями.

Типоморфная особенность состава цирконов из эклогитов заключается в аномально пониженном содержании Th (в среднем не больше 3 ppm) и величины Th/U-отношения (в среднем 0.03), значительно пониженном содержании всего спектра REE (до 22 ppm) и особенно LREE (менее 2 ppm), пониженном содержании Y (в среднем 34 ppm), U (100 ppm), P (41 ppm) других неформульных для циркона элементов. Спектр распределения REE в цирконах из эклогитов отличается четко выраженным пологим распределением HREE, отсутствием или слабо выраженной отрицательной Eu-аномалией, сильно редуцированной, по сравнению с цирконами магматического генезиса, положительной Ce-аномалией (Ce/Ce^* - в среднем 11). Примечательной особенностью спектра является «корытообразный» провал в районе Nd, достигающий до появления отрицательной Nd-аномалии. Из всего набора проанализированных элементов в цирконах из эклогитов повышенное содержание отмечается только для Hf (в среднем 11400 ppm).

Вышеперечисленные закономерности позволяют уверенно отличать цирконы, образованные в процессе эклогитового метаморфизма, от цирконов магматического генезиса и цирконов других (амфиболитовой и гранулитовой) фаций метаморфизма с меньшей величиной давления. Причина появления геохимических особенностей состава цирконов из эклогитов традиционно увязывается с совместной кристаллизацией с гранатом – минералом-концентратором HREE и Y [Rubatto, 2002; и др.]. Однако только присутствие граната не объясняет резкой обедненности LREE и другими редкими элементами. К тому же, цирконы, ассоциирующие с гранатом в породах амфиболитовой фации, обеднены Y и HREE в меньшей степени, чем цирконы из эклогитов [Скублов и др., 2009]. Отсутствие отрицательной Eu-аномалии обычно объясняют безплагиоклазовым парагенезисом эклогитов, поскольку плагиоклаз забирает в себя значительную часть Eu в породе по «камуфлированной» схеме изоморфизма совместно с Sr. Но сопоставление цирконов из эклогитов-метабазитов (в отсутствии плагиоклаза) и из гнейсов, испытавших метаморфизм эклогитовой фации, не устанавливает значимых различий по величине Eu-аномалии (Eu/Eu^*). Для цирконов из эклогитов обеих групп наблюдается отсутствие или слабо выраженная отрицательная Eu-аномалия. В качестве причины обедненности цирконов из эклогитов Th и LREE и аномальности их спектров REE в части Pr и Nd иногда выдвигается одновременность кристаллизации с клиноцоизитом в ходе метаморфизма эклогитовой фации. Минеральный парагенезис эклогитов (гранат, клиноцоизит, отсутствие плагиоклаза) при этом считается определяющим фактором специфичности состава циркона из эклогитов по редким и редкоземельным элементам.

Нам представляется, что повсеместно проявленные особенности состава цирконов из эклогитов (в которых клиноцоизит может и отсутствовать, а плагиоклаз при P 11-12 кбар – присутствовать) сложно объяснить только спецификой минерального парагенезиса эклогитов. Особое внимание следует уделить учету флюидного режима эклогитового метаморфизма, его возможного влияния на транспортировку (вынос) высоkozарядных элементов, которыми обеднен циркон эклогитов, и которые немобильны при обычном метаморфизме.

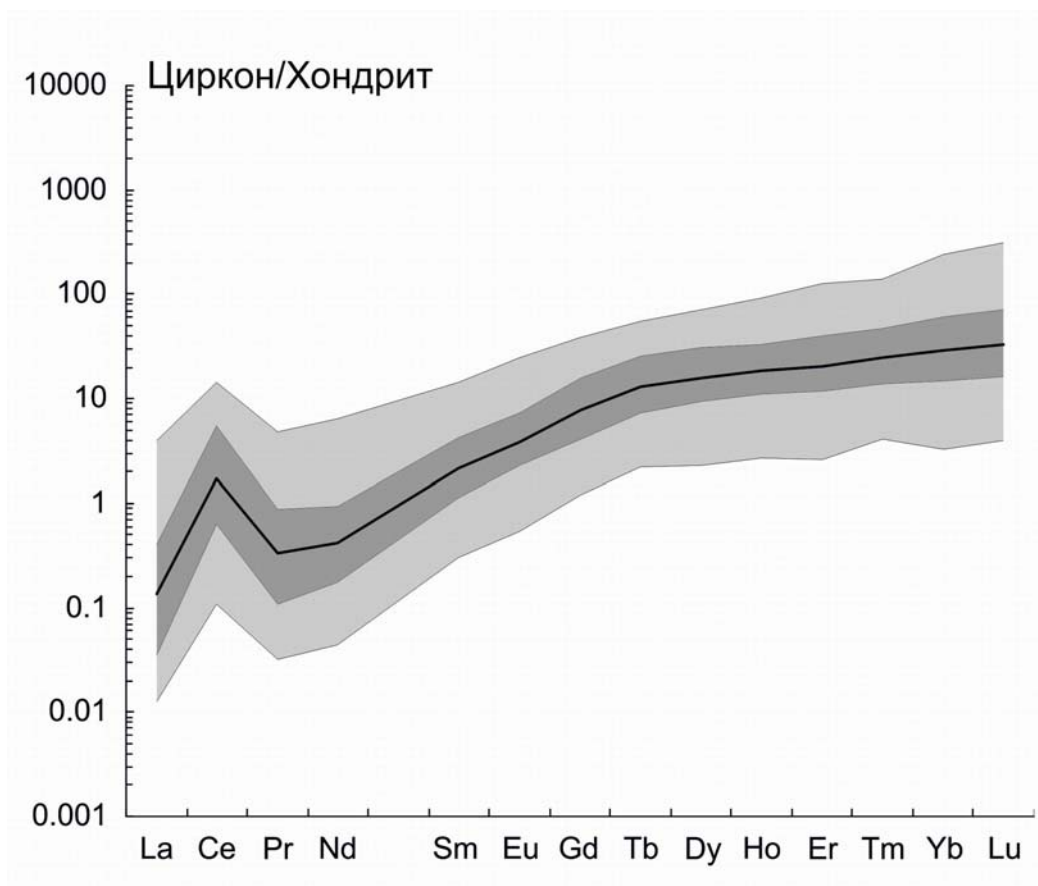


Рис. Обобщенный спектр распределения REE в цирконах из эклогитов различных комплексов мира. Среднее по 877 анализам показано жирной линией; содержание REE в пределах квантилей 5 и 95% (90% анализов) закрашено светло-серым цветом; содержание REE в пределах квантилей 25 и 75% (половина анализов) – темно-серым, соответственно.

Литература

Скублов С.Г., Левский Л.К., Марин Ю.Б., Гембицкая И.М., Азимов П.Я., Ларионов А.Н. Возраст, геохимия минералов и условия образования Шуерецкого месторождения гранатов (Беломорский пояс) // Доклады Академии наук. 2009. Т. 429. № 5. С. 661-667.

Liati A., Gebauer D., Fanning C.M. Geochronological evolution of HP metamorphic rocks of the Adula nappe, Central Alps, in pre-Alpine and Alpine subduction cycles // J. Geol. Soc. 2009. V. 166. P. 797-810.

Rubatto D. Zircon trace element geochemistry: partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism // Chem. Geol. 2002. V. 184. P. 123-138.

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА И ГЕОХРОНОЛОГИЯ ПОРОД ШОШОНИТ-ЛАТИТОВОЙ СЕРИИ АЛЕКСАНДРОВО-ЗАВОДСКОЙ ВПАДИНЫ ЮГО-ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Сасим¹ С.А., Дриль¹ С.И., Травин² А.В., Чуканова¹ В.С., Ильина¹ Н.Н., Семенова¹ Ю.В.

¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,*

e-mail: sasim@igc.irk.ru

²*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,*

e-mail: travin@uiggm.nsc.ru

История геодинамического развития Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса в палеозое и мезозое рассматривается рядом исследователей [Парфенов и др., 2003] как необратимый направленный эволюционный ряд различных геодинамических обстановок, возникающих в океаническую, переходную и континентальную стадии, в которых запечатлены конструктивные процессы преобразования океанической коры в континентальную и последующей неоднократной ее деструкции, аккреции и коллизии. Переход складчатого пояса к внутриконтинентальному этапу своего развития сопровождался на рубеже средней юры - раннего мела широким развитием магматизма, различного геохимического типа [Антипин, 1992; Геохимия мезозойских..., 1984]. Традиционно для территории Юго-Восточного Забайкалья позднемезозойский этап тектонического развития подразделяется на две стадии [Первов и др., 1987]. С эволюцией тектонического режима происходила и смена состава вулканических пород. Для ранней стадии характерно развитие субщелочных эффузивов повышенной калиевоности, относимых к геохимическому типу шошонит-латитовых серий [Геохимия мезозойских..., 1984]. На поздней стадии породы варьируют по составу от трахибазальтов повышенной титанистости до трахидацитов и субщелочных риолитов [Первов и др., 1987].

Традиционно генезис пород шошонит-латитовой серии Забайкалья связывался с процессом взаимодействия флюидонасыщенных мантийных базитовых расплавов и вещества континентальной коры. Процесс ассимиляции основными магмами корового вещества проходил в коровых периферических очагах и совместно с процессом кристаллизационной дифференциации расплавов давал протяженную серию пород от основных через средние к кислым, имеющим «пеструю» геохимическую специфику [Геохимия мезозойских..., 1984; Антипин, 1992].

В пределах северного борта Александрово-Заводской впадины, локализованной в Аргунской структурно-формационной зоне, выделяются интрузивные образования классического проявления магматизма шошонит-латитовой серии – акатуевского комплекса, возраст которого согласно К-Аг изотопному датированию определен в пределах 166-147 МА [Геохимия мезозойских..., 1984], а также три толщи вулканических пород юрско-мелового возраста.

В настоящее время принято следующее подразделение исследуемых интрузивных и стратиграфических образований: акатуевский комплекс включает в себя одноименный массив площадью 45 км² и ряд малых интрузий, вещественно близких Акатуевскому массиву; нижняя (J₂₋₃) и верхняя (J₃-K₁) вулканогенная толщи основного и среднего состава объединены в нижнюю и верхнюю пачки кайласской свиты соответственно и разделены между собой пачкой туфогенно-осадочных пород; кислые вулканы верхней толщи раннемелового возраста отнесены к тургинской свите [Объяснительная записка..., 2000].

В строении Акатуевского массива выделяются три фазы внедрения. Образования первой фазы крайне ограничено распространены в северной краевой части массива и представлены оливиновыми и пироксен-амфиболовыми монцонитами. Породы первой фазы испытали сильное контактное воздействие при формировании пород второй (главной) фазы Акатуевского массива. Вторая (главная) фаза внедрения слагает основную часть массива. Она представлена биотит-амфиболовыми монцонитами и, реже, кварцевыми монцонитами.

Образования третьей (заключительной) фазы внедрения представлены дайками сиенитов, большинство из которых сконцентрировано вокруг массива.

Авторами получены Ar-Ar изотопные датировки амфиболов из пород первой и второй фаз массива: 154.8 ± 4.4 МА и 160.7 ± 3.9 МА. Несколько парадоксальным кажется факт более молодого возраста пород первой фазы по сравнению со второй, хотя в пределах погрешности определения оба возраста практически совпадают. Кроме того, монцониты первой фазы, занимающие крайне незначительный объем интрузии, длительное время находились под влиянием остывающего расплава, сформировавшего породы наиболее объемной второй фазы, что могло повлиять на сохранность изотопной K-Ar системы. Примечательно, что Ar-Ar возраст амфибола из латита нижней пачки кайласской свиты, составляет 161.5 ± 1.7 МА. Этот факт уверенно подтверждает синхронность формирования пород интрузивной и вулканической фаций шошонит-латитовой серии Александрово-Заводской впадины.

При отнесении магматических образований к шошонит-латитовой серии необходимо учитывать принадлежность их к субщелочному ряду [Богатиков и др., 1981], относительно высокое содержание K_2O [Peccherillo, Taylor, 1976], отношение K_2O/Na_2O в пределах 0.5-2.0 [Wilson, 1989], низкую концентрацию TiO_2 (< 1.3 %) у основных пород, прогрессивно снижающуюся к кислым дифференциатам [Morrison, 1980]. Породы с высоким содержанием TiO_2 (> 1.3 %), несмотря на повышенное содержание в них K_2O , принципиально отличаются от пород шошонитовой серии и относятся к трахибазальтовой серии. Согласно данным критериям, породы Акатуевского массива и вулканы нижней пачки кайласской свиты относятся к шошонит-латитовой серии ($K_2O - 2.83-4.52$ вес. %; $K_2O/Na_2O - 0.5-1.78$; $TiO_2 - 0.17-1.34$ вес. %).

Все типы пород Акатуевского массива характеризуются высокими суммарными содержаниями редкоземельных элементов и обогащенными нормированными спектрами распределения. Породы первой фазы Акатуевского массива характеризуются наибольшими Σ_{REE} (373-453 г/т) и высокой степенью преобладания легких редких земель над тяжелыми ($La/Yb_{(N)} = 31.06-41.38$) при отчетливо проявленной отрицательной европиевой аномалии ($Eu/Eu^* = 0.72-0.78$). Последнее служит указанием на то, что расплавы, формировавшие оливиновые монцониты и амфибол-пироксеновые монцониты первой фазы были фракционированными относительно полевого шпата, концентрировавшего в своей структуре Eu. Для пород второй (главной) фазы массива величина Σ_{REE} несколько уменьшается и лежит в пределах 300-427 г/т. Нормированный спектр лантаноидов становится менее дифференцированным – $La/Yb_{(N)} = 19.50-41.42$, а отрицательная европиевая аномалия углубляется ($Eu/Eu^* = 0.59-0.86$). Уменьшение величин Σ_{REE} и $La/Yb_{(N)}$ в породах главной фазы внедрения массива по сравнению с породами первой фазы авторы склонны связывать с процессом кристаллизационной дифференциации расплава, в котором кроме силикатных фаз, представленных оливином, клинопироксеном, амфиболом, плагиоклазом и, возможно, K-Na полевым шпатом, значимое участие принимал апатит. Этот аксессуарный минерал резко обогащен легкими лантаноидами и присутствует в виде многочисленных включений в железо-магнезиальных минералах монцонитоидов. Породы третьей (заключительной) фазы имеют самые низкие суммарные содержания REE ($\Sigma_{REE}=152-268$ г/т) и наименее дифференцированные нормированные спектры редких земель – $La/Yb_{(N)} = 8.69-32.62$. Величина отрицательной европиевой аномалии в большинстве пород этой фазы незначительна ($Eu/Eu^* = 0.82-0.94$). Распределение рассеянных элементов в интрузивных породах Акатуевского массива и вулканах нижней пачки кайласской свиты характеризуется близкими спектрами, что подчеркивает их формирование из единого родоначального расплава и наличие, таким образом, вулкано-плутонической ассоциации (рис. 1). Характерными особенностями интрузивных пород Акатуевского массива по сравнению с вулканической фацией являются более высокие уровни накопления Th, U и Zr. Сравнение составов пород Акатуевской вулкано-плутонической ассоциации со средними составами базальта океанических островов (OIB) на мультикомпонентной диаграмме (рис.1) показывает, что они существенно обогащены по сравнению с OIB такими группами элементов, как LILE (K, Rb, Ba, Sr), LREE, Th и U при существенном дефиците в области

HFSE (Nb, Ti) и Р. Дефицит Nb и Ti свидетельствует о том, что мантийный источник расплавов шошонит-латитовой серии был метасоматически изменен предшествующим процессом субдукции. Воздействие на мантийный субстрат существенно водного флюидного потока, генерирующегося в результате дегидратации погружающейся океанической коры, способствует образованию акцессорных фаз, способных концентрировать HFSE. При последующем плавлении такого мантийного источника, формирующиеся расплавы оказываются существенно обеднены элементами высокочарядной группы. Палеогеодинамические реконструкции для Монголо-Охотского складчатого пояса [Парфенов и др., 2003] указывают на существование в позднем палеозое зон субдукции по периферии одноименного палеоокеана. Эти субдукционные процессы должны были оказать метасоматизирующее воздействие на значительные объемы мантии, сопряженной с зонами субдукции. Посторогенные (внутриплитные) магматические образования, проявленные в мезозойское время в пределах Монголо-Охотского складчатого пояса, могли в той или иной степени унаследовать черты мантийного источника, претерпевшего в прошлом субдукционный метасоматоз. Характерным примером магматических пород такого генезиса могут служить породы шошонит-латитовой серии Забайкалья. Ярким проявлением дефицита HFSE указывает на связь этих магматических пород с субдукционной геодинамической обстановкой, а высокие содержания LILE и легких REE указывают на внутриплитный характер магматических расплавов. Подобный пример иллюстрируют интрузивные породы раннеюрского комплекса Тонгши восточной части Северо-Китайского кратона, сформировавшиеся в постколлизивной геодинамической обстановки (рис. 1, кривая 4).

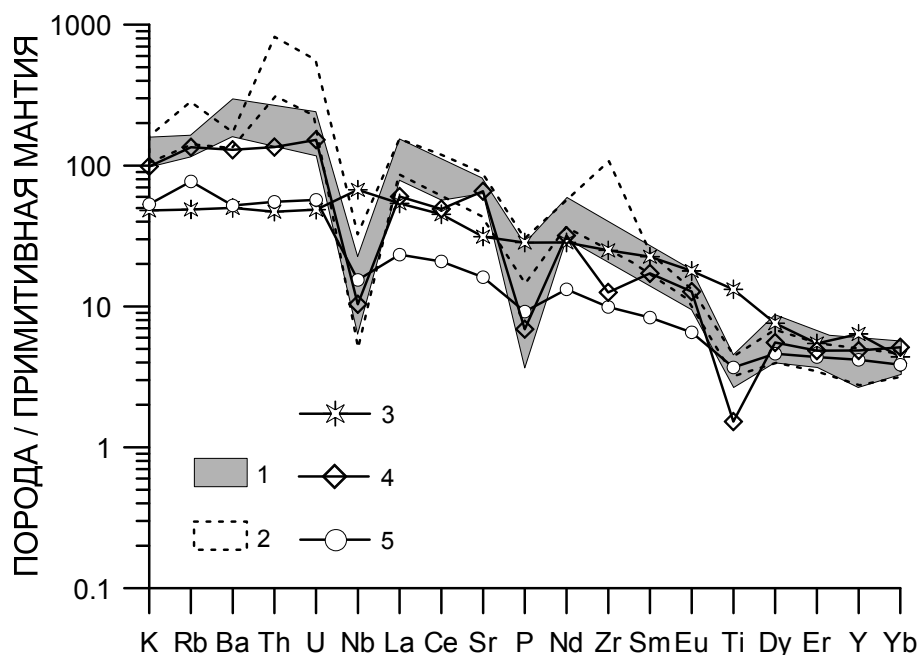


Рис. 1. Мультикомпонентная спайдердиаграмма для пород Акатуевской вулканоплутонической ассоциации.

Условные обозначения: 1 – вулканы нижней пачки кайласской свиты; 2 – интрузивные породы ранней и главной фаз Акатуевского массива; 3 – средний состав базальта океанических островов (OIB) по [Sun, McDonough, 1989]; 4 – состав постколлизивного монцодиорита из интрузивного комплекса Тонгши, Северо-Китайский кратон по [Lan et al; 2012]; 5 – средний состав континентальной коры района активных континентальных окраин по [Rudnick, Fountain, 1995]. Состав примитивной мантии для коэффициента нормирования по [Sun, McDonough, 1989].

Монцитониды первой и главной фаз массива имеют изотопный состав стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(160\text{MA})} = 0.70644-0.70677$) относительно более радиогенный по сравнению с таковым ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(160\text{MA})} = 0.7045-0.7055$) в других мезозойских внутриплитных базитах региона. Подобными изотопными отношениями стронция характеризуются и комагматичные

вулканические породы нижней пачки кайласской свиты – ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(160\text{MA})} = 0.70628-0.70688$). Этот факт может служить указанием на то, что в генезисе расплавов шошонит-латитовой серии кроме мантийного источника, может принимать участие и некоторое количество корового вещества. Слабоотрицательные значения величин в породах Акатуевской вулканоплутонической ассоциации $\epsilon\text{Nd}_{(t)} = (-2.1)-(-0.2)$ также могут быть связаны с процессом контаминации первичного мантийного расплава веществом континентальной коры. Состав этого корового компонента должен характеризоваться величинами $\epsilon\text{Nd} \geq (-10)$, что отличает его от общепринятых средних составов верхней ($\epsilon\text{Nd} = -25$) или нижней континентальной коры ($\epsilon\text{Nd} = -30$). Предположительно, таким изотопным составом может обладать фанерозойская континентальная кора региона, в составе которой значительное место занимают отложения аккреционных клиньев и островных дуг.

Акатуевский монцониоидный комплекс и вулканические породы нижней пачки кайласской свиты, представляющие собой вулканоплутоническую ассоциацию, иллюстрируют проявление шошонит-латитового магматизма на территории Юго-Восточного Забайкалья, приуроченного к постаккреционному этапу развития Монголо-Охотского складчатого пояса. Источниками расплавов, сформировавших породы Акатуевской вулканоплутонической ассоциации, исходя из поведения рассеянных элементов и изотопного состава Sr и Nd, являются мантия обогащенного типа, претерпевшая эпизод метасоматического воздействия водного флюида и подчиненное количество корового вещества.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке грантов РФФИ №11-05-00925, №12-05-00850, №12-05-31334, а также Интеграционных проектов СО РАН № 79 и № 87.

Литература

- Антипин В.С. Геохимическая эволюция известково-щелочного и субщелочного магматизма. – Новосибирск: ВО «Наука», 1992. – 223 с.
- Богатиков О.А., Гоньшакова В.И., Ефремова С.В. и др. Классификация и номенклатура магматических горных пород. – М.: Недра, 1981. – 160 с.
- Геохимия мезозойских латитов Забайкалья / Таусон Л.В., Антипин В.С., Захаров М.Н., Зубков В.С. – Новосибирск: Наука, 1984. – 215 с.
- Объяснительная записка к геологической карте РФ масштаба 1:200 000. Лист М-50-Х. – М., 2000 г. – 132 с.
- Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И., и др. Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2003. №6. С. 7-41.
- Первов В.А., Дрынкин В.И., Керзин А.Л., Келлер Й. Геохимия субщелочных вулканических серий двух стадий позднемезозойской тектоно-магматической активизации Юго-Восточного Забайкалья / Геохимия. 1987. №6. С. 798-811.
- Lan T.G., Fan H.R., M. Santosh, Hu F.F., Yang K.F., Yang Y.H., Liu Y. Early Jurassic high-K calc-alkaline and shoshonitic rocks from the Tongshi intrusive complex, eastern North China Craton: Implication for crust-mantle interaction and post-collisional magmatism // Lithos. 2012. V. 140-141. P. 183-199.
- Morrison G.W. Characteristics and tectonic setting of shoshonite rock association // Lithos. 1980. V. 13. №1. P. 97-108.
- Peccherillo A., Taylor S.R. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey // Contrib. Mineral. Petrol. 1976. V.58. №1. P. 63-81.
- Rudnick R.L., Fountain D.M. Nature and composition of the continental crust: a lower crust perspective. / Reviews of geophysics. 1995. V. 33, №3. P. 267-309.
- Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in Ocean Basins. Geol. Soc. London Spec. Publ., 1989. V.42. P. 313-346.
- Wilson, M. Igneous petrogenesis. – London: Unwin Hyman, 1989. – 446 p.

ИЗОТОПЫ Nd, Sr И Pb В ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ ВУЛКАНИТАХ ОЛЮТОРСКОГО ТЕРРЕЙНА (ЮЖНАЯ ЧАСТЬ КОРЯЖСКОГО НАГОРЬЯ)

Сухов А.Н., Беляцкий Б.В.

Геологический институт РАН, г. Москва, e-mail: sukhov@ilran.ru

Олюторский террейн, значительную часть которого образуют верхнемеловые вулканиды, составляет северный отрезок единого Ачайваям-Валагинского (Олюторско-Восточно-Камчатского) террейна, протягивающегося с юга на север от восточных хребтов Камчатки через Камчатский перешеек в южную часть Коряжского нагорья. Изначально террейн формировался как надсубдукционная структура, основную часть которой составляла верхнемеловая Ачайваям-Валагинская (Олюторско-Восточно-Камчатская) островная дуга. Она занимала внешнее положение по отношению к Азиатскому континенту и маркировала северо-западную конвергентную окраину на границе с Палеопацификой. Ее присоединение к Азиатскому материку произошло в конце палеоцена-начале эоцена [Чехович и др., 2009].

Верхнемеловые вулканиды Олюторского террейна входят в состав сложнослоистых вулканогенно-осадочных комплексов, из которых здесь рассматриваются три: Гытгынский, Ачайваямский и Олюторского полуострова.

Образование Гытгынского комплекса началось в альб-туронское время в условиях спрединга новообразующегося окраинного бассейна излияниями подушечных афировых, реже плагиофировых базальтов и продолжалось на протяжении почти всего позднего мела. Базальты Гытгынского комплекса представлены в основной своей массе низкощелочными, умереннотитанистыми толеитами (1.4-1.6 % TiO_2) N-MORB, реже T-MORB, типа, в отдельных случаях переслаивающихся с низкотитанистыми островодужными толеитами, и несут в своем составе признаки, указывающие на их образование в надсубдукционной обстановке (умеренное накопление железа, заметно выраженная Nb-Ta аномалия) [Сухов, 1987].

Вулканиды Ачайваямского комплекса принадлежат северной ветви Ачайваям-Валагинской (Олюторско-Восточно-Камчатской) островной дуги и накапливались на океанической коре новообразованного окраинного бассейна с коньякского времени до конца маастрихта-начала палеоцена. Вулканиды образуют по составу неоднородную группу, большая часть которой принадлежит к известково-щелочной, высококалиевой известково-щелочной, реже толеитовой сериям пород. Для них характерно повышенное содержание калия, Rb, Ba, Sr и низкий уровень содержания высокочargedных литофильных элементов (Nb, Ta, Zr, Hf, Y) и редких земель. Последняя характеристика указывает на относительно деплетированный мантийный источник, формирование которого происходило в результате предшествующих эпизодов плавления, возможно, связанных с образованием базальтов Гытгынского окраинного бассейна. Объяснением высокого содержания щелочных и щелочноземельных элементов в изученных островодужных породах, которое является, как правило, нетипичным для вулканидов начального этапа развития островной дуги, может служить присутствие в ее основании участков метасоматизированной мантии, представляющей собой, возможно, реликтовые фрагменты Центрально-Коряжского континентального блока, располагавшегося в тылу Гытгынского бассейна.

Вулканический комплекс Олюторского полуострова распространен в виде относительно узкой полосы вдоль его юго-восточной и южной границы с Беринговым морем. Он сложен базальтовыми породами с внутриплитными характеристиками и имеет тектонические соотношения с перекрывающими его островодужными толщами [Чехович, 1993]. Базальты слагают подушечные и массивные лавы, лавобрекчи, реже туфы, содержащие маломощные включения, линзы и прослои глинисто-кремнистых и кремнистых осадков с остатками микрофауны радиолярий средне-верхнекампанского возраста. Петрографически базальты имеют преимущественно афировое строение, в подчиненном

количестве развиты плагиоклаз-, оливин (?)-плагиоклаз-, или клинопироксен-плагиопорфировые разности [Сухов, 1983; Сухов, Чехович, 2006].

Геохимически породы образуют серию составов, варьирующих от нормальных толеитов (N-MORB) через обогащенные толеиты (E-MORB) до щелочных базальтов (OIB) с содержаниями TiO_2 1.2-2.5%. При этом и обогащенные, и обедненные составы встречаются в одном и том же разрезе в естественном чередовании.

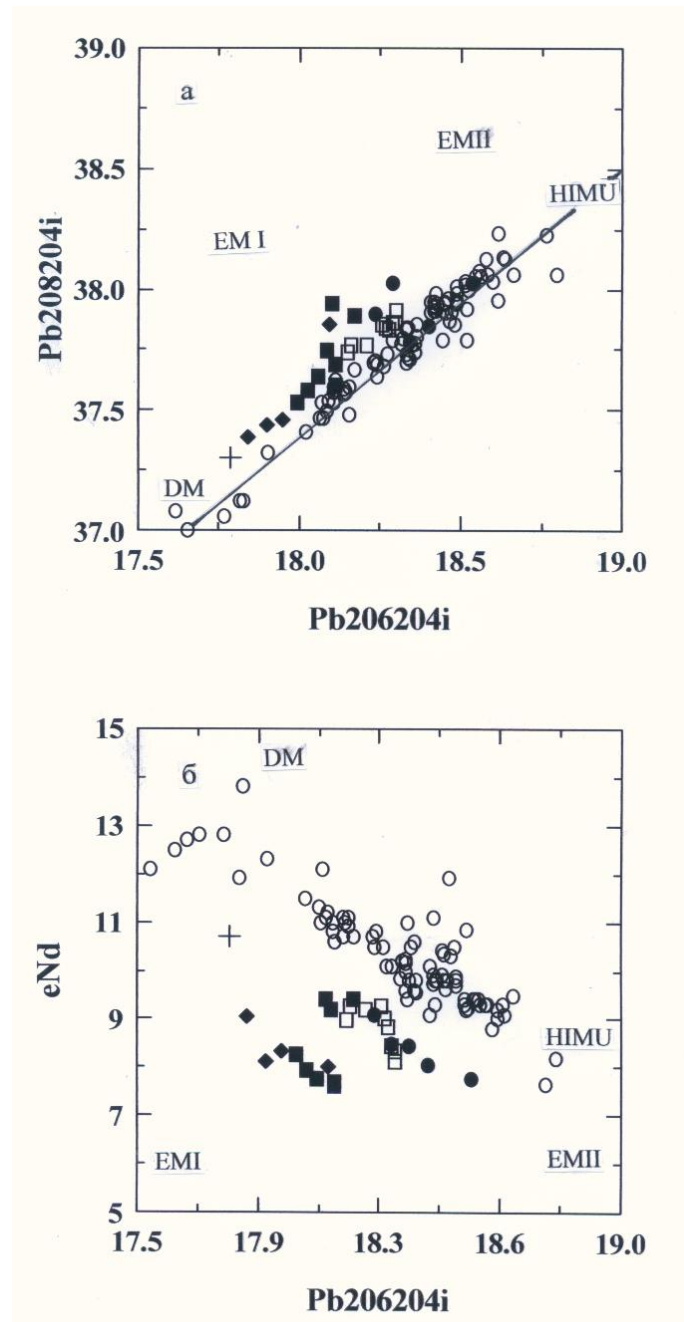
В базальтовых породах трех названных комплексов были измерены отношения изотопов Nd, Sr и Pb с целью установления исходной для них подстилающей мантии. (Примечание. В тексте приводятся исходные (не измеренные) значения изотопных отношений, пересчитанные на 80 млн лет). Как показали исследования, значения отношений изотопов неодима $^{143}Nd/^{144}Nd$, полученные для базальтов Гытгынского комплекса, лежат в относительно узком интервале (0.513102-0.513049; $\epsilon Nd = 9.1-8.0$) и в целом соответствуют деплетированному (DM) типу мантии. Значения изотопов стронция $^{87}Sr/^{86}Sr$ варьируют в значительно большей степени: от низких, типичных для N-MORB (0.702488) до повышенных (0.704219), связанных, по-видимому, с воздействием на породы морской воды. Изотопы свинца также показывают узкие пределы значений: $^{206}Pb/^{204}Pb$ (17.840-18.093), $^{207}Pb/^{204}Pb$ (15.4240-15.541), $^{208}Pb/^{204}Pb$ (37.387-37.852), попадая в группу низких значений океанических базальтов.

Островодужные базальты Ачайваямского комплекса также демонстрируют довольно низкие изотопные характеристики, не сильно отличающиеся от характеристик базальтов более раннего Гытгынского комплекса: $^{143}Nd/^{144}Nd$ (0.513110-0.513024; $\epsilon Nd = 9.2-7.6$), $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0.702908-0.703276), $^{206}Pb/^{204}Pb$ (17.995-18.174), $^{207}Pb/^{204}Pb$ (15.400-15.506), $^{208}Pb/^{204}Pb$ (37.529-37.940). Эти значения практически не отличаются от океанических базальтов и едва приближаются к наиболее низким значениям островных дуг. Возникающее при этом противоречие состоит в том, что эти породы принадлежат к известково-щелочной и высококалийевой известково-щелочной сериям и заметно обогащены низкозарядными литофильными элементами.

По сравнению с базальтами двух предыдущих комплексов внутриплитные базальты комплекса Олюторского полуострова характеризуются сходными значениями изотопов $^{143}Nd/^{144}Nd$ (0.513104-0.513036, $\epsilon Nd = 9.1-7.8$) и $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0.702549-0.703388), но отличаются несколько повышенными значениями изотопов свинца: $^{206}Pb/^{204}Pb$ (18.290-18.537), $^{207}Pb/^{204}Pb$ (15.450-15.537) и, в особенности, $^{208}Pb/^{204}Pb$ (37.781-38.843).

Таким образом, полученные данные по изотопам Nd, Sr и Pb для базальтов всех трех рассмотренных вулканогенных комплексов Олюторского террейна в целом укладываются в интервалы значений океанических базальтов (MORB). Однако графики, построенные для различных изотопных систем, позволяют выявить общую для всех комплексов характеристическую особенность. Наглядно она проявлена на графике $^{208}Pb/^{204}Pb$, на который для сравнения нанесены составы океанических базальтов (MORB) из спрединговых центров Срединно-Тихоокеанского хребта. Последние образуют поле, вытянутое вдоль граничной линии (NHRL), отделяющей деплетированный Тихоокеанский тип верхней мантии (Pacific-type) от обогащенного «Индийского типа» [Hart, 1984] или EM I (enriched mantle) [Zindler, Hart, 1986]. На графике (рис. 1а) видно, что большая часть составов вулканитов Олюторского террейна располагается параллельно и выше поля базальтов Тихого океана и граничной линии NHRL. Это позволяет предполагать в изотопном составе их мантийного источника наличие обогащенного компонента EM I, интерпретируемого как рециклированный нижнекоровый компонент или метасоматизированная мантия [Zindler, Hart, 1986]. Не менее выразительно эту характеристику иллюстрирует график $^{206}Pb/^{204}Pb - \epsilon Nd$ (рис. 1б), на котором точки составов вулканитов всех трех комплексов Олюторского террейна образуют два тренда, свидетельствующие об образовании их из независимых мантийных источников с различным соотношением изотопов неодима и свинца и, соответственно, с содержанием компонента EM I. Нанесенные на графики для сравнения составы миоценового базальта MORB-типа из Командорской глубоководной впадины (9.5

млн лет) [Yogodzinsky et al., 1995] и современных островодужных базальтов Восточной Камчатки [Kerstig, Arculus, 1995] также подчиняются этому тренду.



а

б

Рис. 1. (а) – график отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для верхнемеловых вулканитов Олюторского террейна. Условные обозначения: заполненные значки: ромбы – Гытгынский комплекс, квадраты – Ачайваямский комплекс, кружки – комплекс Олюторского полуострова; незаполненные значки: кружки – базальты (MORB) спрединговых центров Тихого океана, современные островодужные базальты Восточной Камчатки [Kerstig, Arculus, 1995]; крестик – миоценовый базальт (MORB) из Командорской глубоководной впадины (DSDP, Leg 19, скв. 191) [Yogodzinsky et al., 1995]. DM, EM I, EM II, HIMU – эмпирические мантийные компоненты [Zindler, Hart, 1986]. Черная линия – граничная линия (NHRL – Northern Hemisphere reference line), отделяющая деплетированный Тихоокеанский тип верхней мантии (Pacific-type) от обогащенного «Индийского типа» [Hart, 1984] или EM I (enriched mantle) [Zindler, Hart, 1986].

(б) – график отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – ϵNd . Условные обозначения те же, что и на рис. 1а.

Таким образом, основываясь на изотопных данных в изученных вулканитах Олюторского террейна, можно предположить, что мантия, подстилавшая область позднемеловой активной окраины и участвовавшая в их формировании, принадлежит к обогащенному, так называемому «Индийскому» или «ЕМ1» типу, контаминированному древним коровым компонентом, отличаясь по своим изотопным характеристикам от деплетированной (обедненной) неконтаминированной мантии северной Пацифики. Присутствие этого типа мантии, обнаруженное недавно в современных вулканических породах Камчатки [Munker et al., 2004] позволяет считать, что один и тот же тип мантии служил источником для островодужных магм, начиная с позднего мела до настоящего времени и, по-видимому, свидетельствует о том, что положение активной границы Азиатского континента с Тихим океаном сохранялось, в широком смысле, неизменным в течение, по крайней мере, последних 100 млн лет.

Литература

- Сухов А.Н. Вулканогенный комплекс Олюторского хребта // Изв. АН СССР, сер.геол. М.Наука.1983. №10. С. 12-28.
- Сухов А.Н. Гытгынский эффузивный комплекс альба-турона. // Геология юга Корякского нагорья. – М.: Наука. 1987. С.66-78.
- Сухов А.Н., Чехович В.Д. Геохимия верхнемеловых внутриплитных базальтов Олюторского полуострова. // Вулканизм и геодинамика. III Всероссийский симпозиум по вулканологии и палеовулканологии. Улан-Удэ. Изд-во Бурят. НЦ СО РАН. 2006. Т.2. С.342-343.
- Чехович В.Д. Тектоника и геодинамика складчатого обрамления малых океанических бассейнов. – М.: Наука. 1993. – 270 с.
- Чехович В.Д., Сухов А.Н., Кононов М.В., Паланджян С.А. Геодинамика северо-западного сектора Тихоокеанского подвижного пояса в позднемеловое-раннепалеогеновое время // Геотектоника. 2009 №2. С. 1-28.
- Hart S.R. A large-scale isotope anomaly in Southern Hemisphere mantle // Nature. 1984. V. 309. P. 753-757.
- Kerstig A.B., Arculus R.J. Pb isotope composition of Klyuchevskoy volcano, Kamchatka and North Pacific sediments: Implacations for magma genesis and crustal recycling in Kamchatkian arc. // Earth and Planetary Science Letters. 1995. V. 136. P. 133-148.
- Munker C. et al. Behavior of high field strength elements in subduction zone: constraints from Kamchatka-Aleutian arc lavas. // Earth and Planetary Science Letters. 2004. V. 224. P. 275-293.
- Yogodzinski G.M., Kay R.W., Volynets O.N., Koloskov A.V., Kay S.M. Magnezian andesite in the western Aleutian Komandorsky region: Implications for slab melting and processes in the mantle wedge. // The Geological Society of America Bulletin.1995. V.107. № 5. P. 505-519.
- Zindler A., Hart S.R. Chemical geodynamics // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 1986. V.14. P.493-571.

СОВРЕМЕННЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ В ГЕОЛОГИИ.

Захваев С.Г.

*ООО «Брукер», г. Новосибирск, Россия,
e-mail: zsg@bruker.ru*



При проведении современных геологических исследований часто встает вопрос определения химического и минералогического состава материалов с высокой скоростью и точностью.

Элементный состав или как его еще называют, химический состав, удобно и быстро определяется методом рентгенофлуоресцентного анализа. Его основные преимущества заключаются в минимальных трудозатратах на подготовку проб, быстром проведении измерений, гибкости процедуры химического анализа, высокой точности, воспроизводимости результатов и полной интеграции в автоматизированный технологический цикл.



Компания Bruker предлагает современные высокоскоростные волнодисперсионные спектрометры S8 TIGER, позволяющие определять содержание элементов от бериллия до урана в концентрациях от долей ppm до 100%, а также настольный энергодисперсионный спектрометр S2 RANGER.

Фазовый и структурный анализ производится методом рентгеновской дифракции. Для решения этих задач предлагаются дифрактометры D8 ADVANCE, D2 PHASER, позволяющие анализировать широкий круг материалов. Применение термокамеры, позволяющей нагревать или охлаждать образцы in-situ, существенно расширяет возможности аналитической лаборатории для моделирования процессов производства. Если необходимо только определять количественный и качественный фазовый состав, размеры кристаллитов, то стоит обратить внимание на компактный дифрактометр D2 PHASER, помещающийся на рабочем столе и требующий для работы только электропитание. Управляющий компьютер, система охлаждения интегрированы в дифрактометр.



Фирма имеет большой опыт применения аналитических приборов в исследовании, разработке и производстве различных материалов, что позволяет нашим специалистам помогать пользователям отрабатывать методики конкретных аналитических задач, включающих вопросы пробоподготовки и калибровки аналитических систем.



ТРАДИЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ГЕОАНАЛИЗА В ИГХ СО РАН

Васильева И.Е.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vasira@igc.irk.ru

Специфические трудности анализа геологических проб, так называемого геоанализа – одного из разделов аналитической химии, связаны: (1) с широчайшим разнообразием исследуемых типов природных образцов, находящихся в разных физических состояниях; (2) с необходимостью, желательного одновременного, определения элементов в диапазонах от кларковых до рудных содержаний; (3) при условии экспрессного получения достоверного и экономически приемлемого по стоимости результата. В настоящее время к объектам геоанализа также отнесены все техногенные среды (отходы переработки руд, шламы, шлаки, сточные воды и т.д.), присутствие которых значительно меняет природный ландшафт и условия жизни общества. Методы атомной спектromетрии – атомно-эмиссионный (АЭА), атомно-абсорбционный (ААА), рентгенофлуоресцентный (РФА), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – наиболее часто используются в геоанализе. Благодаря экономически выгодному соотношению цена–объем и качеству информации, атомно-эмиссионная спектromетрия традиционно является наиболее распространённым методом анализа в сфере природопользования.

Традиции. По словам Л.В. Таусона одной из существенных причин, почему в Иркутске, а не в Новосибирске, в 1957 году был организован Геохимический институт, стало наличие в городе сильной школы аналитиков – физиков и химиков, без которых геохимические исследования были бы невозможны [Шмакин, 2008]. В это же время в богатом природными минерально-сырьевыми ресурсами Восточно-Сибирском регионе иркутские геологи начали осваивать и применять геохимические методы поисков, которые на обширных, покрытых лесами и болотами территориях могли бы оказаться результативными.

Более 40 лет организатором и «генератором идей» иркутской школы аналитиков-спектроскопистов был профессор Я.Д. Райхбаум. Основные направления исследований были посвящены применению атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии в геоанализе и способам улучшения качества аналитических результатов. Под его руководством проводилось изучение: процессов массообмена и переноса паров в электрических разрядах; их влияния на интенсивность спектральных линий, форму и свойства аналитического сигнала, поведения градуировочных графиков; способов учёта влияния минерального и гранулометрического составов для повышения надёжности аналитических данных [Лончих и др., 1969; Эмиссионный ..., 1976; Райхбаум, 1980]. Деление аналитического сигнала во времени было использовано при разработке теоретических основ и аппаратного воплощения сцинтилляционного атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа, что позволило существенно снизить пределы обнаружения прямого определения олова, вольфрама, а затем золота и платиноидов. Это резко увеличило производительность получения аналитических данных на этапе поисковых геологоразведочных работ на благородные металлы. Я.Д. Райхбаум, понимая важность обеспечения достоверности аналитических данных, поддержал работы по созданию первых в СССР природных многокомпонентных стандартных образцов состава горных пород и руд как средств для градуирования методик и контроля правильности результатов. Характерной чертой научной деятельности Я.Д. Райхбаума, его соратников и учеников являлось обязательное применение результатов теоретических исследований на практике, в разрабатываемых методиках АЭА геологических проб и продуктов их технологического обогащения. Эрудиция в различных отраслях знания (математика, физика, моделирование, математическая статистика, метрология и др.), глубокое понимание метода и дар научного предвидения позволили Я.Д. Райхбауму предсказать, что развитие атомно-эмиссионного анализа (АЭА) будет связано не только с развитием спектрального оборудования, но, главное, с интеллектуальной его компонентой – применением при обработке спектров

теории информации и кибернетики [Райхбаум, 1980]. Сегодня мы являемся очевидцами того, что предсказание полностью сбылось.

Современное состояние и применение АЭА в ИГХ СО РАН. Благодаря автоматизации и компьютеризации, АЭА, по-прежнему, является одним из наиболее универсальных, экспрессных и недорогих методов анализа проб в любом физическом состоянии, так как обеспечивает пределы обнаружения большинства типоморфных элементов на уровне и ниже кларковых содержаний и высокую геохимическую информативность данных, как о валовом содержании, так и о формах присутствия элемента в пробе. В АЭА для атомизации вещества и возбуждения атомов используют пламя, дуговой и искровой разряды (ДР и ИР), индуктивно связанную плазму (ИСП) или лазер (Л). Разнообразие вариантов атомизации позволяет широко использовать прямые методики анализа различных по составу и свойствам проб. Для прямых методик отсутствуют погрешности процедур перевода проб из одного физического состояния в другое, при этом пределы обнаружения элементов удовлетворяют требованиям большинства практических задач. Аналитические возможности прямых методик АЭА постоянно расширяются за счёт создания оригинальных технических устройств и разработки программного обеспечения с использованием хемометрических приёмов обработки аналитических сигналов, что обеспечивает экспрессное получение надёжных и информативных результатов по минимальной стоимости [Васильева, Шабанова, 2012]. Особенности состава и свойств объектов геоанализа влияют на формирование парка оборудования для АЭА в ИГХ СО РАН, разработку и аттестацию конкретных аналитических методик.

АЭА с дуговым разрядом. В лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов для неохарактеризованных проб горных пород, руд, осадков, почв и минералов выполняется полуколичественный АЭА (50-60 элементов) при испарении проб из канала электрода и визуальной интерпретации зарегистрированных на фотопластинку спектров. Три спектральных комплекса для ДР АЭА по способам испарения из канала графитового электрода и вдувания-просыпки порошковых проб модернизированы за счёт использования высокостабильных электродуговых генераторов «Шаровая молния» и «Везувий» и установки на дифракционные спектрографы анализаторов МАЭС для фотоэлектрической записи и обработки спектров (оборудование ООО «ВМК-Оптоэлектроника») [Сайт ООО «ВМК-Оптоэлектроника»]. На новую приборную базу переведены методики количественного атомно-эмиссионного определения микроэлементов в горных породах, почвах, рыхлых и донных отложениях, использующие для минимизации матричных и спектральных помех модификаторы и внутренние стандарты: Ag, B, Ge, Cu, Mo, Pb, Sn, Zn и Tl; Ni, Co, V, Cr, Sc, Ba, Sr, Be и Ga; W; La, Ce, Nd, Yb, Eu, Gd и Y; F. Разработаны прямые методики количественного определения 12-22 элементов-примесей в диатомовых водорослях, кристаллическом кремнии различных сортов, природных и обогащённых кварцитах; 25 примесей в трихлорсилане и тетрахлориде кремния; макросодержаний Cu и Pd в углеродистых сорбентах; до 35 элементов в пробах с содержанием органического вещества до 70-90 мас.% (донные отложения, сапропели); до 15-20 элементов в Ta-Nb-редкометалльных рудах; Au, Ag, As, Sb, Bi, Cd, Pd и Pt в рудах и выделенном из них нерастворимом углеродистом веществе.

Для учёта спектральных помех и матричных влияний в методиках прямого АЭА на основе разработанной информационной модели компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров был создан и зарегистрирован интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» – ИПП АРДЭС [Интегрированный ..., 2006]. Принципиальной особенностью программы АРДЭС является использование методов многомерного статистического анализа данных для учёта спектральных и неспектральных помех при обработке спектров. Разработанная методика количественного химического анализа (КХА) геологических проб методом АЭА по способу вдувания-просыпки аттестована и зарегистрирована в Госреестре РФ [ФР.1.31.2008.05150]. Применение ИПП АРДЭС при компьютерной обработке спектров

разнообразных по составу градуировочных образцов и проб обеспечило повышение точности результатов по сравнению с одномерными градуировками коммерческой программы АТОМ. Результаты соответствуют III-IV категориям Классификации методов лабораторного анализа по точности [ОСТ 41-08-212-04, МПР]. Пределы определения улучшены в 2-10 раз для 12 из 22 определяемых элементов. Методика КХА использована для получения новых данных по геохимии пород и руд золоторудных месторождений «Погромное» (Восточное Забайкалье), «Озёрное» (Республика Бурятия), при изучении осадконакопления оз. Котокель и др.

Сцинтилляционный АЭА. Аналитические работы при определении драгоценных металлов в природных объектах (рыхлые отложения, горные породы, в том числе чёрные сланцы, руды, технологические продукты их переработки) весьма специфичны и имеют высокую стоимость. При поисках благороднометалльных руд незаменимыми оказываются прямые методики сцинтилляционного ДР-АЭА с пределами обнаружения благородных металлов на уровне их кларков [Шабанова и др., 2012]. Выполнена оценка аналитических возможностей новых аппаратно-программных средств для сцинтилляционного ДР-АЭА, созданных по заказу ИГХ СО РАН. Разработаны методики определения валовых содержаний и распределения частиц Au и Ag, Pt и Pd по крупности. Результаты сопоставимы с данными пробирного анализа, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии.

Проведённая модернизация спектрального оборудования обеспечила улучшение метрологических характеристик результатов ДР-АЭА и повышение производительности аналитических работ. Получение аналитических данных в электронном виде облегчило создание баз данных, геологических и геохимических построений.

АЭА с индуктивно связанной плазмой. Изучение последствий влияния деятельности человека на природу предполагает определение в сопряжённых природных средах загрязняющих веществ, поступающих в почву и воду с атмосферными выбросами, из отстойников и хвостохранилищ предприятий. Дуговой разряд позволяет анализировать пробы почв без их предварительного переведения в раствор, а для анализа жидкостей (поверхностных, глубинных, сточных вод, технологических растворов и вытяжек из твёрдых проб) оптимальным оказывается ИСП-АЭА. Поэтому в решении геоэкологических задач и контроле за состоянием окружающей среды используется комплексирование нескольких аналитических методик АЭА. Для определения вклада «подвижных» форм элементов в почвах разработана методика определения токсичных и биофильных элементов в аммонийно-ацетатных вытяжках с использованием оптического ИСП-спектрометра (iCAP 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific, США) в сочетании с приставкой IsoMist для введения органических жидкостей в плазму. В работе [Шабанова и др., 2011] предложена схема определения As и Pb в сопряжённых средах «вода-почва-растение» и показано эффективное сочетание многоэлементного экспрессного ДР- и ИСП-АЭА со стандартной и гибридной системами ввода проб в плазму.

Обеспечение аналитических исследований средствами для градуирования методик и контроля правильности результатов в сфере природопользования, включая геологоразведочные работы, промышленное и сельскохозяйственное производство, экологический мониторинг, – проблема, которой ИГХ СО РАН занимается более 40 лет. Для улучшения точности результатов и повышения достоверности геохимической информации создано более 38 государственных стандартных образцов состава природных и техногенных сред [Каталог ..., 2012] и 10 стандартных образцов предприятия. Коллекция включает уникальный кластер веществ озера Байкал (горные породы, осадки, водная и наземная растительность, мышечная ткань байкальского окуня). Планируется дальнейшее расширение коллекции.

Перспективы развития АЭА для геоанализа. Сформулированы направления дальнейшего развития компьютерных способов обработки сцинтилляционных спектров на основе теоретического развития и экспериментального уточнения модели сцинтилляционного АЭА. Комплексирование методик прямого *сцинтилляционного ДР-АЭА* и *методик ИСП-*

АЭА с предварительным концентрированием и определением в групповых экстрактах золота, серебра и элементов платиновой группы облегчит детальное изучение процессов рудообразования благороднометаллических месторождений. Несмотря на существующие проблемы, в перспективе развитие получит *АЭА с плазмой, индуцированной лазером* (ЛАЭА), обеспечив снижение затрат при анализе, как традиционных для геоанализа образцов, так и проб с высоким содержанием органического вещества (растения, почвы и др.). Сегодня такие методики чаще используются в анализе космического, а не земного вещества. Тем не менее, в будущем компактные автоматизированные полевые и лабораторные спектрометры, требующие минимального количества расходных материалов для пробоподготовки и анализа объектов разнообразного состава в любом физическом состоянии, займут достойное место, в том числе и в инструментарии аналитиков ИГХ СО РАН. Использование АЭА в современных реализациях спектрометров крайне затруднено из-за отсутствия компьютерной обработки данных, обеспечивающей требуемые погрешности результатов анализа. Поэтому, в первую очередь, совершенствование АЭА связано с *новыми способами обработки спектральной информации*. Трансформация накопленных за 1.5 века опыта и знаний в атомной спектроскопии, математике и кибернетике в информационные модели управления, включающие элементы искусственного интеллекта и адекватно описывающие процессы в плазме, и последующая реализация таких моделей в коммерческих программных продуктах способны принципиально изменить положение в АЭА.

Таким образом, аналитические возможности атомно-эмиссионной спектрометрии в решении геолого-геохимических задач не исчерпаны и по сей день. Современная научная и практическая деятельность сотрудников лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН направлена на развитие теории, совершенствование методического, метрологического и программного обеспечения при автоматизации и компьютеризации атомно-эмиссионного анализа, повышение качества и производительности аналитических работ.

Литература

Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Зав. лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78 № 1(2). С. 14-24.

Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС) / Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Павлов С.М. / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Св-во № 2006610490 от 01.02.2006 г.)

Каталог стандартных образцов ИГХ СО РАН [Электронный ресурс]: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html>.

Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поиске рудных месторождений. – Л.: Недра, 1969. – 296 с.

Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1980. – 158 с.

Сайт ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [Электронный ресурс]: <http://www.vmk.ru/produce.html>.

Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Определение мышьяка в сопряженных средах «вода–почва–растение» атомно-эмиссионным методом / Геология Западного Забайкалья. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского ГУ, 2011. С. 134-137.

Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78 № 1(2). С. 24-33.

Шмакин Б.М. Дороги московского сибиряка. – Иркутск. 2008. – 200 с.

Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / Под ред. Я.Д. Райхбаума. Новосибирск: Наука, 1976. 280 с.

NONDESTRUCTIVE X-RAY FLUORESCENCE (XRF) ANALYSIS OF SOILS, FRIABLE AND MARINE SEDIMENTS

Gunicheva T.N.

*Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Irkutsk, e-mail: tng@igc.irk.ru*

X-ray fluorescence (XRF) analysis is accepted as the most suitable physical method for the exploration of the elemental composition of rocks and minerals. This is due to fusing the sample with appropriate flux. The desired result is achieved because rocks and minerals are oxidic systems relative to major components. Soils, friable and marine sediments, silts and ecological materials differ from the above in the presence of an organic constituent (Corg), the weight fraction of which may vary considerably. The bioorganic diversity of Corg is the main source of errors, arising from sampling and analyzing procedure [Bock, 1972]. Therefore, the possibility to analyze samples without having them destructed (nondestructive), preserving the study material after the results have been obtained, remains the unique advantage of XRF. This message reports information on nondestructive XRF procedure to determine the contents of rock-forming and some minor elements in powder of the materials listed. A satisfactory quality of XRF results, their validity and prospective viability for multi-purpose interpretations and environment monitoring have been discussed.

The organic constituents of soils, friable and marine sediments, silts consist of a mixture of plant and animal products, decomposed to different extents, and compounds which are chemically and biologically synthesized in soil. The resultant products of these processes are humic matter, low and high molecular weight organic acids, carbohydrates, proteins, peptides, amino acids, lipids, waxes, polycyclic aromatic hydrocarbons and lignin fragments. In addition, the secretions of root systems, consisting of a wide range of simple organic acids, are also present in the soils. The humic matter has the structure of a twisted polymer chain and consists of a relatively large number of functional groups (CO₂, OH, C=C, COOH, SH, CO₂H) [Vernadsky V.I., 1978]. Owing to a specific combination of various groups (particularly OH and SH), the humic matter is capable of producing complex compounds with some cations [Kabata-Pendias & Pendias 1986; Bolt & Bruggenwert 1976; Greenland & Hayes 1978; Lindsay 1979]. The composition and properties of the organic constituents of soil depend on climatic conditions, the type of soil and agrotechnical techniques. Their interactions with soil metals may be described with the help of such phenomena as ion-exchange reaction, surface sorption, chelate formation, coagulation and peptization. Biochemical complexity of the organic constituent of the materials considered radically alters melting with the flux. The formation of metal carbides, conversion of organic carbon into its modifications, the combustion point of which is very high (is not below 1600°C) and other phenomena arising in this situation inhibit homogenization. Therefore, the formal utilization of XRF analysis of rocks for soils and sediments seems to be possible only when their Corg. content does not exceed 1.5-2% [Kabata-Pendias & Pendias 1986]. In all other instances fusing leads to the isolation of carbon at the glass disc surface. Concerning the materials ashed, because of the large number of non-investigated effects taking place under the recommended ashing at temperature 525 + 25° C conversion from the ashed to the initial system is so uncertain that its analysis becomes meaningless.

This message reports information on the nondestructive XRF determination of Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, S, Ba, Sr and Zr in secondary natural matters. Except for drying at 105° C and pressing, it does not require any preliminary treatment of the sample. The necessity for additional drying is connected with the fact that the certified estimates of composition for standard materials used for calibration are given for those dried and sterilized at 105°C.

Radiators from the powder samples were pressed on a boric acid backing under constant pressure. The amount of material required to produce a specimen for XRF analysis is different

Component	SP-1 black earth soil		SP-2 podzol soil		SKR red earth soil		SSK grey earth carbonate soil	
	Certified	XRF	Certified	XRF	Certified	XRF	Certified	XRF
Na ₂ O	0.80±0.03	0.81±0.02	1.15±0.05	1.09±0.02	0.15±0.03	<0.2	1.64±0.05	1.76±0.03
MgO	1.02±0.03	1.10±0.02	0.77±0.01	0.64±0.02	0.92±0.05	0.79±0.03	2.99±0.09	3.17±0.06
Al ₂ O ₃	10.37±0.08	10.56±0.09	9.57±0.06	9.43±0.07	17.01±0.26	17.02±0.14	11.48±0.14	11.51±0.10
SiO ₂	69.53±0.21	70.40±0.26	78.33±0.12	78.68±0.27	59.18±0.30	58.93±0.24	52.65±0.17	53.28±0.21
P ₂ O ₅	0.170±0.010	0.180±0.010	0.075±0.006	0.067±0.008	0.100±0.010	0.110±0.020	0.170±0.010	0.170±0.010
K ₂ O	2.29±0.06	2.28±0.02	2.47±0.05	2.50±0.03	0.98±0.03	1.08±0.02	2.09±0.04	2.07±0.02
CaO	1.63±0.05	1.73±0.03	0.81±0.04	0.74±0.03	0.17±0.04	0.17±0.01	11.47±0.10	11.48±0.06
TiO ₂	0.75±0.02	0.75±0.01	0.84±0.03	0.83±0.01	1.56±0.04	1.61±0.04	0.64±0.02	0.63±0.01
MnO	0.077±0.002	0.079±0.002	0.070±0.002	0.069±0.002	0.051±0.002	0.052±0.001	0.089±0.003	0.085±0.002
Fe ₂ O ₃	3.81±0.05	3.87±0.04	2.98±0.05	3.01±0.03	7.86±0.08	7.97±0.05	4.60±0.05	4.73±0.05
S	0.069±0.015	0.63±0.005			0.040±0.010	0.040±0.005	0.040±0.010	0.040±0.005

Component	SDPS podzol sandy loam		SDO-2 marine sediment		SGH-1 carbonate background silt		SGHM-3 friable aluminosilicate deposit	
	Certified	XRF	Certified	XRF	Certified	XRF	Certified	XRF
Na ₂ O	0.51±0.03	0.53±0.01	4.03±0.04	4.03±0.03	0.53±0.02	0.56±0.02	0.61±0.04	0.65±0.04
MgO	0.13±0.05	0.11±0.01	4.67±0.08	4.34±0.09	6.06 ± 0.11	6.01±0.16	11.70±0.14	11.80±0.20
Al ₂ O ₃	3.36±0.11	3.23±0.14	14.33±0.17	14.29±0.12	9.48 ± 0.14	9.32±0.07	5.03±0.10	5.06±0.04
SiO ₂	91.24±0.23	90.86±0.65	43.61±0.12	44.43±0.27	47.00 ± 0.20	46.68±0.29	25.07±0.29	25.24±0.21
P ₂ O ₅	0.036±0.006	0.037±0.002	0.280±0.020	0.290±0.010	0.13±0.01	0.150±0.005	1.820±0.050	1.830±0.020
K ₂ O	1.23±0.03	1.31±0.02	1.36±0.02	1.37±0.03	2.26 ± 0.07	2.26±0.02	1.13±0.04	1.11±0.02
CaO	0.27±0.03	0.25±0.02	7.81±0.12	7.93±0.08	7.76 ± 0.10	7.77±0.08	17.76±0.22	17.99±0.31
TiO ₂	0.29±0.01	0.25±0.01	2.32±0.06	2.30±0.03	0.50 ± 0.02	0.55±0.01	0.27±0.01	0.27±0.01
MnO	0.011±0.001	0.011±0.001	0.270±0.010	0.270±0.005	0.30 ± 0.01	0.300±0.005	0.500±0.030	0.500±0.010
Fe ₂ O ₃	0.99±0.05	0.95±0.04	11.91±0.09	11.99±0.20	5.92 ± 0.04	5.94±0.04	10.59±0.20	10.92±0.20
S			(0.04; 0.16)		(0.037)		0.050±0.010	0.050±0.005

Component	SGH-3 terrigenous background silt		SGH-5 anomalous silt		SGHM-1 friable carbonate-silicate deposit		SChT typical black earth soil	
	Certified	XRF	Certified	XRF	Certified	XRF	Certified	XRF
Na ₂ O	1.61±0.05	1.48±0.03	2.33±0.06	2.36±0.02	0.87±0.05	0.91±0.02	0.81±0.02	0.76±0.02
MgO	1.60±0.05	1.59±0.03	2.54±0.06	2.34±0.05	5.82±0.10	5.70±0.10	0.95±0.03	1.01±0.03
Al ₂ O ₃	16.46±0.19	15.73±0.20	14.40±0.11	13.69±0.12	11.60±0.13	10.77±0.10	9.81±0.14	10.07±0.07
SiO ₂	60.54±0.20	59.42±0.22	60.85±0.14	60.95±0.23	45.59±0.29	46.90±0.60	71.49±0.27	72.35±0.25
P ₂ O ₅	0.190±0.010	0.180±0.010	0.180±0.10	0.110±0.010	0.150±0.010	0.130±0.005	0.180±0.020	0.180±0.010
K ₂ O	2.43±0.08	2.45±0.03	3.56±0.09	3.39±0.03	2.96±0.07	2.90±0.03	2.42±0.04	2.49±0.02
CaO	0.41±0.03	0.48±0.03	2.95±0.05	2.87±0.04	7.05±0.20	6.81±0.07	1.60±0.05	1.79±0.20
TiO ₂	0.98±0.03	0.96±0.01	0.62±0.01	0.58±0.01	0.63±0.04	0.68±0.01	0.74±0.03	0.73±0.01
MnO	0.130±0.010	0.140±0.005	0.087±0.003	0.086±0.002	0.073±0.004	0.082±0.002	0.079±0.002	0.081±0.002
Fe ₂ O ₃	8.76±0.08	8.77±0.06	5.45±0.10	5.28±0.04	4.62±0.06	4.75±0.05	3.48±0.06	3.45±0.04
S	(0.027)		(0.10)		0.050±0.010	0.050±0.005	0.050±0.010	0.068±0.005

Component	GSS-4, limy-red soil		GSS-2, chestnut soil		GSS-5, yellow-red soil		GSD-10, stream sediment	
	Certified	XRF	Certified	XRF	Certified	XRF	Certified	XRF
Na ₂ O	0.11±0.01	0.12	1.62±0.02	1.65	0.122±0.009	<0.1	(0.04)	<0.1
MgO	0.49±0.02	0.60	1.04±0.02	1.05	0.61±0.02	0.67	0.12±0.02	0.20
Al ₂ O ₃	23.45±0.11	25.92	10.31±0.05	10.17	21.68±0.09	24.46	2.84±0.04	3.35
SiO ₂	50.95±0.08	57.31	73.35±0.11	74.56	52.57±0.25	50.85	88.89±0.12	89.42
P ₂ O ₅	0.159±0.003	0.218	0.102±0.002	0.085	0.089±0.004	0.102	0.062±0.002	0.054
K ₂ O	1.03±0.03	1.17	2.54±0.02	2.39	1.50±0.02	1.57	0.125±0.007	0.27
CaO	0.26±0.02	0.36	2.36±0.02	2.37	(0.095)	0.01	0.70±0.02	0.71
TiO ₂	1.801±0.027	1.969	0.452±0.005	0.415	1.049±0.015	1.121	0.212±0.005	0.18
MnO	0.183±0.004	0.202	0.066±0.001	0.061	0.176±0.004	0.175	0.130±0.002	0.12
Fe ₂ O ₃	10.30±0.05	11.16	3.52±0.03	3.33	12.62±0.08	13.34	3.86±0.04	3.38
S	0.018±0.003	<0.02	0.021±0.003	<0.02	0.041±0.004	0.038	0.009±0.00	<0.02

because of the varying organic content. Thus, if for soil and loam 6 g are sufficient, then for deposits the amount should not be less than 8 g. For humus and forest litter, its total trace element content does not exceed 5-6%, so that an 'infinitely thick' layer is ensured by about 12-14 g.

The intensities of analytical lines were measured with a CPM-25 x-ray spectrometer with 16 fixed channels. The rhodium target x-ray tube was operated at 40 kV. The scattered Rh $K\alpha$ - line intensity measured with the 16th channel was used as an internal standard for some elements. It should be kept in mind that the wavelength of this line is the shortest among those measured.

For calibration and assessment of the accuracy of analysis we used sets of Russia national certified standards of soils, marine sediments and friable deposits [Arnautov 1987]. With the help of Chinese certified standards of soils and river sediments the possibility of the joint use of the Russia and Chinese national collections was also estimated.

In Table 1 for standard materials of various types of soil, sediment and friable deposits, the results obtained by the proposed XRF procedure (XRF) are compared with the certified values. For Al and Si, the XRF values were calculated using the set of calibration standards restricted to standards of the same type. The agreement between the XRF and certified values is satisfactory [Ostroumov 1979]. With the exception of Si and partly for Al, for all elements the differences among them are not significant and do not exceed the permissible standard deviations for all types of the above materials. The discrepancies observed for Al and Si are not surprising. In our opinion, the reason is that these elements are major and present in distinct mineral phases. However, our aim was to show the accuracy of the analytical results which the proposed method will provide for samples prepared in the required way. If the analytical data user is to obtain such results, real-world samples must be treated in the same manner, otherwise the quality of the final results will be significantly worse than the above.

Finally, environmental problems and the modelling cycle of major and minor elements in soil-plant systems under natural conditions and in response to man's activities require the extensive analyses. Most of the analytical problems that occur are simple to solve by XRF spectrometry. This technique provides accurate analyses of rocks and materials which may be homogenized by fusion with an appropriate flux. Such an approach as a rule is impossible for XRF analysis of materials which are abundantly supplied with organic constituents. Its biochemical complexity inhibits homogenization and, as a result, does not allow the extension of this procedure.

Reference list

Arnautov N. V. Reference Samples of Natural Media Composition. Procedure Recommendations. Novosibirsk. 1987. – 99 p.

Bock R. Digestion methods in analytical chemistry. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972. – 432p.

Bolt G. H. and Bruggenwert M. G. M. Soil Chemistry. A. Basic Elements. Elsevier, Amsterdam 1976. – 281 p.

CATALOGUE of reference materials of composition of natural and technogenic media. IGC SB RAS [Electronic Resource] <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> (Date of referencing 12 march 2012) // Geostand. Newsl. 1989. **13**. Special Issue. P. 89-108.

Greenland D. J. and Hayes M. H. B. The Chemistry of Soil Constituents. – Wiley: New York, 1978. – 469 p.

Kabata-Pendias A. and Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Boca Raton, FL. 1986. – 439 p.

Lindsay W. L. Chemical Equilibria in Soils. – Wiley-Interscience: New York, 1979. – 449 p.

Ostroumov G. V The Metrological Basics of Exploration of Rock, Ore and Mineral Chemical composition. The Bowels of the Earth: Moscow, 1979. – 400 p.

Vernadsky V.I. Living matter. – M.: Science, 1978. – 358 p.

**УЧАСТИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПОДРАЗДЕЛЕНИЙ
ИНСТИТУТА ГЕОХИМИИ СО РАН В МЕЖДУНАРОДНОЙ ПРОГРАММЕ
ТЕСТИРОВАНИЯ ГЕОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ-ГЕОРТ**

Кузнецова А.И., Зарубина О.В.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: kuznets@igc.irk.ru*

В течение 15-ти лет Институт геохимии СО РАН принимает участие в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT). Программа выполняется по инициативе Международной ассоциации геоаналитиков (IAG), в ней принимают участие до 80-ти лабораторий многих стран мира.

Коллекция образцов, представленная организаторами Программы, включает образцы горных пород, существенно различающихся по составу – от ультраосновных до кислых –, а также морские и речные осадки. Образцы существенно различаются и по содержанию элементов, что позволяет оценивать возможности применяемых нами методик в широком диапазоне содержаний и представляет интерес для участников тестирования и пользователей как системная форма внешнего контроля.

В работе обсуждаются основные результаты, полученные в течение 15-ти лет участия аналитических подразделений Института геохимии СО РАН в GeoPT.

Рациональная схема элементного анализа. Аналитические подразделения участвуют в Программе в соответствии с рациональной схемой, представленной в таблице 1, которая включает несколько методов элементного анализа, рутинно применяемых в Институте геохимии СО РАН.

Таблица 1

Схема элементного анализа, применяемая в Институте геохимии СО РАН

РФА	ИСП-МС	ААА	АЭА
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, TiO ₂ , Sr, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Ba, Nb, Y, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, U, As, Sc, Pb, Rb, Zr	TR(14), Ta, Ba, Sr, Ga, Rb, U, Nb, Sc, Cs, Y, Zr, Pb, W, Tl, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Mo, Sn	Zn, Cu, Co, Cr, Ni, Cd, As, Sb, V, Ag, Pb, Bi, Sr	Ag, B, Ge, Mo, Sn, Cu, Pb, Be, W, Co, Cr, Tl, Ga, Sc, Ni, V, Ba, Sr, Zn, TR(5), F
Гравиметрия	АЭПФ	Потенциометрия	ААА холодного пара
П.п.п.	K, Na, Li, Rb, Cs	F	Hg

В наблюдательный комитет Программы представляются результаты РФА метода для макрокомпонентов, АЭПФ-метода для K, Na, Li, Rb, Cs и ИСП-МС – для редкоземельных элементов. Другие элементы определяются разными методами анализа, что позволяет выполнять межметодный контроль внутри Института и с учетом метрологических характеристик применяемых методик (пределов обнаружения, воспроизводимости и правильности) представлять в Наблюдательный комитет результат одного метода для каждого элемента. В большинстве случаев представляемые нами результаты удовлетворяют критерию правильности, принятому в Программе, и, прежде всего, это относится к макрокомпонентам.

Для них величина относительного стандартного отклонения $s_r = \frac{|X - X(a)|}{X(a)}$ измеренного содержания X от принятого в Программе – X(a) меньше, чем требуется по критерию Программы (таблица 2). Эти результаты и результаты для других элементов позволили нам обозначить некоторые проблемы, связанные как с критерием их оценки по критерию правильности, принятому в GeoPT, так и с результатами нашего Института по некоторым «проблемным» элементам.

Оценка результатов РФА анализа для макрокомпонентов в образцах GeoPT по критерию Программы и отечественному государственному стандарту (данные А.Л.Финкельштейна)

Компоненты	Интервал $X(a)$ (% m/m)	S_r		
		1*	2**	3**
SiO ₂	74,0-51,09	0,25-0,42	1,05-1,11	0,7-0,8
Al ₂ O ₃	20,5-15,3	0,24-0,64	1,2-1,5	2,8-8,0
Fe ₂ O ₃	15,5-2,8	1,21-2,05	1,32-1,73	2,1-7,0
MgO	2,3-1,04	0,52-0,96	1,78-2,0	6,5-9,0
TiO ₂	3,85-0,4	0,47-1,22	1,5-2,36	4,3-18

1* – $|X-X(a)|/X(a)$; 2** – допустимое значение S_r , принятое в GeoPT; 3** – допустимое значение S_r , принятое в ОСТ 41-08-214-04.2004

Критерии оценки качества результатов. В программе GeoPT принята функция $S(a)=0,01C^{0,8495}$ (1), как приемлемая для оценки результатов, предназначенных для использования в «чистой» геохимии, и эта же функция, но с коэффициентом 0,02 – в прикладной геохимии. Использование этой функции и соответствующего критерия

правильности $Z = \frac{|X - X(a)|}{S(a)}$ предлагает функциональную оценку результатов в зависимости

от содержания элемента. Здесь X – результат анализа, $X(a)$ – принятое содержание в исследуемом образце, $S(a)$ – допустимая погрешность анализа. В протоколе Программы принято, что результат с $Z' \geq \pm 3$ предполагает присутствие неприемлемого источника погрешности и необходимость внесения поправок в методику анализа. Результат с $Z' \leq \pm 2$ признается удовлетворительным.

Участие в Программе позволило нам предположить, что зависимость (1) не учитывает главный источник аналитических погрешностей, обусловленный распределением определяемого компонента в веществе пробы [Кузнецова и др., 1999]. Поэтому совокупность экспериментальных данных, по которым строятся корреляции коэффициента вариации от концентрации $S_r=f(C)$ отчетливо разделяется на две группы – для микро- и макрокомпонентов. В области высоких содержаний (для горных пород при концентрации более 0,1%) наблюдается быстрый рост коэффициента вариации S_r с уменьшением концентрации, в области низких содержаний это увеличение выражено слабее. Различие в характере зависимости $S_r=f(C)$ для микро- и макрокомпонентов связано с неоднородным распределением микроэлементов в горных породах. Если при определении макрокомпонентов основной вклад в погрешность результатов вносят случайные аналитические погрешности, то при определении микроэлементов дополнительные погрешности в результаты измерений вносит неоднородность распределения. Это относится ко всем современным методам, использующим ограниченную аналитическую пробу. Учитывая сказанное, мы предложили уточненный критерий оценки правильности результатов:

$$S(a)=0,035C^{0,8495}, \text{ если } C \leq 0,1\% \text{ и } S(a)=0,005C^{0,5}, \text{ если } C > 0,1\% \quad (2)$$

В этом случае допустимые значения относительного стандартного отклонения $s_r = \frac{|X - X(a)|}{X(a)}$ измеренного содержания X от принятого в Программе $X(a)$ соответствуют

указанным в таблице 3. Предложенный критерий оценки правильности (2) в большей степени соответствует ОСТ 41-08-214-04.2004, принятому для горных пород.

Результаты определения «проблемных» элементов. В Институте геохимии СО РАН в образцах GeoPT определяются «трудные» элементы с использованием разных методов анализа. Элементы Ag, B, Sn, Mo, Tl, W считаются трудными, т.к. определение их встречается

проблемы при использовании современных методов анализа. В образцах Программы GeoPT для них либо не дается оценки содержания, либо приводятся оценки по ограниченному числу результатов, представленных участниками. В Институте геохимии СО РАН эти элементы рутинно определяются разными методами, что позволяет выполнять межлабораторный контроль результатов [Чумакова, Кузнецова, 2001; Kuznetsova and Chumakova, 2002; Кузнецова и др., 2009].

Таблица 3

Допустимые значения S_r % в Программе GeoPT (1) и в критерии (2)

Концентрация	1*	2**
0,1 мг/кг	22,6	39,8
1	16,0	28,1
10	11,4	19,9
100	8,0	13,8
0,1%	5,6	13,0
1	4,0	5,1
10	2,8	1,6
100	2,0	0,51

1* – допустимое значение S_r , принятое в GeoPT, 2** – допустимое значение S_r , по критерию (2).

В докладе обсуждаются некоторые результаты, полученные при выполнении контроля и позволившие внести усовершенствования в методики анализа или объяснить систематическое расхождение результатов прямых методов анализа с принятыми в Программе (определение Ag, Sn).

Обсуждение результатов для Cr, Ni, V и Co позволило нам предположить, что различие в результатах разных методов анализа, представляемых нами и участниками Программы, может быть связано с формой присутствия этих элементов в породах в виде минеральных включений для хрома и в рассеянном виде для кобальта. Это различие влияет на неоднородность распределения элемента в породе и на результаты анализа при использовании ограниченной аналитической пробы. Дисперсионный анализ, выполненный для коллекции проб среднего состава (долериты и габбро), показал значимость влияния формы вхождения элемента на неоднородность распределения и величину общей погрешности результатов.

Постоянное участие в Программе GeoPT позволяет уточнять схему элементного анализа и реально оценивать возможности методик анализа, применяемых в Институте геохимии СО РАН.

Литература

Кузнецова А. И., Русакова В. А., Зарубина О. В. Критерии оценки качества микроэлементного анализа минеральных проб. // Журнал Аналитической химии. 1999. Т. 54. № 10. С. 1014-1019.

Кузнецова А. И., Зарубина О. В., Кажарская М. Г, Матвеева Л. Н. Определение Ag, В и Sn атомно-эмиссионным методом в образцах Международной программы тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 2. С. 96-105.

Чумакова Н. Л., Кузнецова А. И. Определение олова в геохимических стандартных образцах прямым атомно-эмиссионным методом // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 2. С. 157-161.

Kuznetsova A. and Chumakova N. Determination of the "Difficult" Elements Ag, B, Ge, Mo, Sn, and W in Geochemical Reference Samples and Silicate Rocks of the GeoPT Proficiency Testing Series by DC Arc Atomic Emission Spectrometry // Geostandards and Geoanalytical Research. 2002. V. 26. № 3. P. 307-312.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ, АТОМНОЙ ЭМИССИИ В ПЛАМЕНИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Пройдакова О.А., Меньшиков В.И.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

e-mail: proyd@igc.irk.ru

Геологические и экогеологические работы базируются на аналитических данных, качество которых обуславливает уровень достоверности информации по всему комплексу работ. Основные требования для получения оптимального результата в кратчайший срок с минимальными затратами предполагают решение комплекса проблем химической пробоподготовки и инструментального окончания элементного анализа. Требуют решения проблемы определения текущих задач самоорганизации, составления алгоритмов достижения стратегической цели, разработки структуры аналитического комплекса, сравнения вариантов и выбор оптимального, сбор всей существующей информации по конкретной проблеме.

Применение на практике оптимальных аналитических схем позволяет повысить достоверность результатов, расширить диапазоны определяемых концентраций, уменьшить экономические затраты без потерь экспрессности, составить банк методик. Апробация схем анализа позволяет выявить области оптимального применения каждой методики к конкретным типам объектов. Типизированные схемы, включающие хорошо изученные аналитические операции, легко перенести на многоцелевые методики определения, которые и составляют методическое обеспечение, постоянно корректируемое для новых методов измерения.

Пробы природных объектов сложны для изучения. Они очень часто имеют неизвестный состав, поэтому при их исследованиях используется широкий комплекс методов и большой перечень стандартных образцов (СО). Наличие в химико-аналитической лаборатории ИГХ СО РАН большого парка аналитического оборудования позволяет проводить анализ различных природных объектов. В зависимости от поставленной задачи составляются схемы анализа [Кузьмин, 1996], которые включают различные варианты пробоподготовки и способ определения элементов.

Цель работы состояла в составлении оптимальных схем анализа различных природных объектов с использованием методов атомной и молекулярной спектроскопии. Типичными объектами исследований были горные породы, почвы, донные отложения, объекты растительного и животного происхождения. Из-за своего многообразия горные породы, в зависимости от кремнийкислотности (массовая доля SiO_2 в образце), были разделены на однотипные по составу объекты: породы ультракислого, кислого, среднего, основного и ультраосновного составов. Как отдельный тип рассмотрены мономинеральные горные породы (кварциты, карбонатиты, магнетиты).

Определение содержания элементов выполнены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с различными способами атомизации: пламенная (ПлААС) (пламена – пропан-бутан-воздух, ацетилен-воздух, ацетилен-закись азота и электротермическая (ЭТААС) – электротермические атомизаторы – графитовая трубчатая печь и «печь-пламя»). Измерения проводили на атомно-абсорбционных спектрометрах фирмы Perkin-Elmer, модели 403 и 503, AAnalyst 200, 800 (Perkin Elmer, США). Использовались электротермические атомизаторы (ЭТА): графитовые печи HGA-72 и HGA-74, атомизатор «печь-пламя» (ПП), выполненный в виде съемного блока к атомно-абсорбционному спектрометру. Источниками резонансного излучения служили лампы с полым катодом. Для определения Al, P, Si и Ti использовали метод спектроскопии (СФ), для определения K, Na, Li, Rb, Cs – метод атомно-эмиссионной пламенной фотометрии (АЭПФ). Применяли спектрофотометр СФ-56

(ЛОМО, Россия) и многоканальный спектрометр «Колибри-2» («ВМК-Оптоэлектроника», Россия) соответственно.

Для выбора оптимального метода измерения было изучено влияние основы пробы на величину аналитического сигнала и способы его устранения, приемы снижения пределов обнаружения и определены коллекции СО для построения градуировочных графиков.

Минимизация систематической погрешности наблюдалась при ПЛААС в случае применения хлорида лантана для определения Al, Mn и V в горных породах кислого состава, магнетитах, почвах и донных отложениях и при определении Ca, Mg и Sr в различных типах анализируемых объектов, кроме карбонатных пород. При определении Al, Mn и V и концентрации кальция в анализируемом растворе более 0.5 % необходимость применения хлорида лантана отпадает. При ЭТААА определение Pb во всех типах анализируемых объектов в присутствии PdCl₂ и определение Cu в породах карбонатного состава в присутствии аскорбиновой кислоты приводит к уменьшению систематической погрешности результатов.

Использование добавки 15 об. % изо-пропилового спирта обеспечило снижение пределов обнаружения для Al с 1.2 до 0.39 мг/л, Ba – с 2.7 до 1.5 мг/л, Ti – с 6.7 до 1.7 мг/л, Cr – с 0.43 до 0.15 мг/л. При этом относительное стандартное отклонение определения Al и Ti уменьшилось в 1.5 раза, Ba – в 1.7 раза и Cr – в 2 раза.

При ПЛААА минимальные погрешности определения Cu, Zn, V, Cr, Mn и Sr достигаются градуировкой по водным градуировочным растворам (ГР), а определения Co и Ni – по стандартным образцам разнообразного состава; определения Cu, Cr и Ni в породах карбонатного состава – по СО, состава близкого к анализируемым пробам, а при электротермической атомизации для определения Co, Ni, Cr, Cu и Pb – градуировкой по единому набору СО разнообразного состава.

Для ЭТААА установлены индивидуальные температуры пиролиза проб при определении Co, Ni, Cr и Pb в образцах различного типа, использование которых привело к снижению погрешностей результатов на 10-40 % отн. (табл.1)

При использовании атомизатора «печь-пламя» для уменьшения влияния матричных помех были подобраны оптимальные условия фракционного испарения кадмия, серебра, висмута, теллура и сурьмы. Применение интегрального способа регистрации (расчета площади под пиком) уменьшило погрешности определения элементов в 5-15 раз. Прямолинейные зависимости аналитического сигнала определяемых элементов для навесок образца от 5 до 200 мг позволяют расширить диапазон определяемых содержаний.

Таблица 1

Температура пиролиза при ЭТААА в зависимости от типа анализируемого объекта

Тип объекта		Температура пиролиза, °С			
		Co	Ni	Cr	Pb
Горные породы	кислого состава	950	1020	1190	520
	среднего состава	1080	1080	1135	520
	основного состава	1020	1080	1135	520
	карбонатного состава	1300	1346	950	570
Почвы и донные отложения		1020	1020	1135	570

Определение мышьяка проводили на гидридной установке с боргидридом натрия. Для градуировки использовали СО состава, причем при определении мышьяка в биоте градуировочную кривую строили по СО биологических веществ.

Ртуть определяли методом «холодного пара».

На основе обобщения литературных данных и выполненных исследований был предложен алгоритм построения или усовершенствования рациональных схем анализа различных природных объектов, который описан следующей последовательностью:

- отнесение исследуемой пробы к типу объекта из списка блока «Объекты анализа»;
- оценка возможных уровней содержаний элементов в пробах, исходя из кларков данного геохимического типа;
- составление набора СО для градуировки и контроля правильности результатов анализа;
- составление процедур блока «Пробоподготовка»: опираясь на список определяемых элементов (одного или группы), выбирается один или несколько оптимальных способов разложения;
- составление блока «Измерения»: исходя из вероятных содержаний аналитов, выбираются один или несколько оптимальных методов, способов и условий измерения аналитического сигнала;
- оценка качества полученных результатов анализа;
- заключение о правильности выбора рациональной схемы анализа применительно к партии геохимических проб данного типа.

Разработаны рациональные схемы определения 29 элементов (Al, Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Sr, Ti, Te, V и Zn) [Пройдакова, Васильева, 2009].

Схемы имеют формат таблиц (таб. 2), в которые включены объекты анализа, способы пробоподготовки, определяемые элементы и условия измерения аналитических сигналов.

Таблица 2

Рациональные схемы анализа различных природных объектов

Элемент	Метод анализа	Способ атомизации	Химический модификатор	Породы среднего состава				Биота		Донные отложения, почвы				
				сплавление	($3\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) + HF	$\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ + HF	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	сплавление	($3\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) + HF	$\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ + HF	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) + HF
					Отк	Отк	Авт	Авт	MW		Отк	Отк	Авт	MW
Al	ААС	ЗАА	ИПС	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-
Al	ААС	ЗАА	La	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-
Al	ААС	ЗАА		+	-	+	-	+	+	+	-	+	+	-
Al	СФ			+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-
Ca	ААС	АВ	La	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
Co	ААС	АВ		-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+
Co	ААС	ЭТА		-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Co	ААС	ЭТА	Аск	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Cr	ААС	АВ	ИСП	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+
Cr	ААС	АВ		-	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+
Cr	ААС	ЭТА		-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
K	ПФ	ПБВ		-	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Li	ПФ	ПБВ	K,Na	-	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Zn	ААС	АВ	La	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Zn	ААС	АВ		-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
P	СФ			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hg	ААС	МХП		Разложение смесью $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$ ("царская водка")										
Cd	ААС	ПП		Прямое определение из порошковых проб										

Примечание: Знак (+) – оптимальный вариант определения элемента; ИПС – изо-пропиловый спирт; Аск – аскорбиновая кислота; ПФ – пламенная фотометрия; СФ – спектрофотометрия; ПМ – потенциометрия; МХП – «метод холодного пара»; ПБВ – пропан-бутан-воздух; АВ – ацетилен-воздух; ЗАА – закись азота-ацетилен; ЭТА – электротермическая атомизация; ПП – «печь-пламя»; Отк – открытое, Авт – автоклавное, MW – микроволновое разложение.

Каждая процедура аналитического процесса показана как отдельный набор методических приемов: в столбцах указаны способы пробоподготовки, строки соответствуют способу измерения аналита. Знак «+» характеризует набор оптимальных условий анализа. Сочетания вариантов пробоподготовки и инструментального метода, используемые при измерении содержания одного или группы элементов, зависят от типа анализируемых объектов, списка определяемых элементов и их содержания.

Сформированный банк рациональных схем анализа геохимических объектов постоянно пополняется за счет оптимизации всех блоков схемы, разработки и аттестации новых методик анализа. Применение предложенного алгоритма для выбора схем анализа, наиболее полно отвечающих решению геохимической задачи, уменьшает затраты времени на пробоподготовку и измерение концентраций примерно на 20-40 %, при повышении точности результатов анализа.

Литература

Кузьмин Н.М. О построении схем анализа // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 3. С. 262-269.

Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Способ совершенствования схем пробоподготовки и атомно-абсорбционного анализа геохимических проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 4. С.6-15.

ВЕЩЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЛАКОВ И ОГНЕУПОРОВ ДРЕВНЕГО ЖЕЛЕЗОДЕЛАТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ПРИБАЙКАЛЬЕ

**Степанов¹ И.С., Кожевников² Н.О., Харинский³ А.В., Кустов³ М.С., Иванова³ Г.Н.,
Финкельштейн¹ А.Л., Васильева¹ И.Е., Шабанова¹ Е.В., Феоктистова¹ Л.П.**

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail:
ivanstep208@yandex.ru

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: kozhevnikovno@ipgg.nsc.ru

³НИУ ИргТУ, г.Иркутск, e-mail: kharinsky@mail.ru

За последнее время на территории Ангаро-Ленской и Байкальской культурно-исторических областей открыта и частично исследована серия объектов, связанных с получением железа (малоуглеродистой стали).

На территории Ангаро-Ленской культурно-исторической области выявленные объекты исследованы слабо и в основном представлены одиночными, разрозненными металлургическими остатками производства в долине реки Ангары, среди которых стоянки Каймыс II (Усть-Удинский район) [Кустов, 2007], Макарьевская V (Нукутский район), поселение Нельхай I (Аларский район).

Для Байкальской культурно-исторической области характерны объекты в виде площадок (металлургических центров), где фиксируется весь цикл получения железа (от обогащения руды до механической обработки «крицы»). На территории Приольхонья крупные центры зафиксированы и исследованы в пади Бурун-Хал (Бурун-Хал II, Бурун-Хал III) и с. Курма (Курма XVIII, Курма XXVIII, Курминское озеро I) [Харинский, Снопков, 2004]. На острове Ольхон площадки для производства металла частично исследованы в окрестностях с. Харанцы (Харанса VI) [Кустов, 2008] и залива Восточный Хунгай (Восточный Хунгай I). Возраст объектов производства металла в Приольхонье и о. Ольхон определен временными рамками конца I тыс. до н.э.-первой пол. I тыс. н.э. Также на о. Ольхон известны одиночные находки остатков металлургического производства (Улан-

Хушинский залив) [Иванова и др., 2007].

В работе приведены результаты изучения вещественных характеристик образцов из вышеперечисленных металлургических центров и стоянок Прибайкалья и Приангарья.

Шлаки – продукты с высоким содержанием кристаллических и некристаллических фаз, образованные в процессе получения железа из руды или его обработки в топке (горновом гнезде) кузнечного горна. В большинстве шлаков содержание железа более 40 %, SiO₂ менее 30 % (табл.). По вещественным характеристикам различаются группы окисных, окисно-силикатных, известково-окисно-силикатных, силикатных шлаков. Каждая группа представлена расплавленными и спеченными шлаками. Расплавные шлаки – сравнительно гомогенные продукты, которые образуются из расплава с большой долей стекла. Спеченные шлаки являются гетерогенными продуктами, состоящими из реликтов первичного материала и новообразованных фаз из расплава.

Окисные шлаки представлены преимущественно окислами железа. Для них характерен значительный удельный вес (4-5 г/см³), черный цвет, повышенная магнитность. Доминирующие минералы представлены вюститом и магнетитом, помимо них присутствуют фаялит и стекло. Содержание железа высокое – 50-60 %, SiO₂ низкое – < 20 % (табл., выборка 1, 2). Количество Al₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, Sr, Ba понижено, а Zn – повышено.

Таблица

Средний химический (масс.%) и редкоэлементный (г/т) состав шлаков и огнеупоров
железодельательных центров Прибайкалья.

Компо нент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	(5;13)	(8;13)	(3;10)	(4;7)	(3;22)	(3;15)	(3;4)	(3;6)	(5;14)	(8;20)	(1;1)	(1;7)
SiO ₂	17.84	12.37	24.25	23	24.05	26.09	30.45	39.36	61.05	60.39	32.9	47.65
TiO ₂	1.43	1.02	2.08	1.74	0.38	0.33	0.45	0.95	0.95	0.73	1.18	1.82
Al ₂ O ₃	4.38	3.44	7.14	6.35	6.49	7.03	8.07	9.77	22.67	16.1	11.2	15.54
*FeO	68.66	72.5	56.25	58.4	57.52	54.64	43.57	36.03	7.80	13.24	6.89	10.94
MnO	0.5	0.48	0.85	0.49	0.35	0.31	0.58	0.42	0.22	0.34	0.14	0.2
MgO	0.72	0.74	0.8	0.99	1.28	1.27	2	1.59	0.7	1.32	3.44	3.45
CaO	3.35	1.69	1.97	2.23	7.88	7.13	11.22	5.67	1.23	2.49	21.71	10.84
P ₂ O ₅	0.3	0.73	0.27	0.21	0.15	0.2	0.16	0.34	0.2	0.22	0.44	0.94
K ₂ O	0.52	0.33	0.96	0.81	0.69	0.8	0.75	1.56	1.74	2.42	1.2	2.15
Na ₂ O	0.23	0.21	0.4	0.55	0.25	0.23	0.22	1	0.33	0.95	3.69	4.37
Ba	233	191	366	326	349	354	581	630	705	818	385	484
Sr	76	110	177	129	146	126	132	391	213	204	887	1117
Zr	35	55	135	177	29	28	60	116	200	227	229	318
Zn	86	84	72	77	62	59	55	68	178	116	120	120
Cr	45	50	84	61	37	35	47	63	74	97	20	26
V	320	290	355	315	79	63	107	195	142	142	88	72

Примечание. 1 – расплавный окисный шлак, 2 – спеченный окисный шлак. 3 – расплавный окисно-силикатный шлак, 4 – спеченный окисно-силикатный шлак, 5 – расплавный известковый окисно-силикатный шлак, 6 – спеченный известковый окисно-силикатный шлак, 7 – расплавный силикатный шлак, 8 – спеченный силикатный шлак, 9 – цементированный алюмосиликатный огнеупор, 10 – ошлакованный алюмосиликатный огнеупор, 11 – цементированный известково-алюмосиликатный огнеупор, 12 – ошлакованный известково-алюмосиликатный огнеупор.

В скобках через точку с запятой первое число – количество центров, второе число – количество проб в выборке.

*Содержание железа, выраженное в виде FeO

Расплавные окисные шлаки отмечаются в центрах: Курминское озеро I, Барун-Хал II, Барун-Хал III, Харанса VI, Восточный Хунгай I. Они обладают флюидальной текстурой. Количество вкрапленников руд и вторичных минералов в этих продуктах не превышает 15 %. Расплавные окисные шлаки пади Барун-Хал отличаются тем, что содержат пониженное количество металлического железа.

Спеченные окисные шлаки встречаются в производственных центрах Курминское озеро I, Барун-Хал II, Барун-Хал III, Харанса VI, Восточный Хунгай I, стоянка Макарьевская V, в районе залива Улан-Хушин. Для них характерны чашевидные формы, большое количество (до 50 %) реликтов руд, гематита, гетита. Спеченные окисные шлаки всех центров Приольхонья отличаются структурно-текстурным многообразием.

Различия по химическому составу между расплавными и спеченными окисными шлаками заключаются в том, что расплавная группа шлаков содержит больше стекла и для нее характерны повышенные концентрации Si_2O , Al_2O_3 , CaO , Ba , а спеченная – содержит больше реликтов руд и имеет повышенное содержание железа.

Окисно-силикатные шлаки – продукты, которые наряду с преобладающим фаялитом содержат 15-30 % окислов железа, стекло. Для них характерны значительный удельный вес (3.5-4.5 г/см³), серо-зеленая окраска. Содержания железа 44-45 %, SiO_2 20-26 % (табл., выборка 3, 4). В окисных шлаках концентрации Al_2O_3 , MgO , Ba , Zn ниже, чем в окисно-силикатных шлаках, а в силикатных шлаках – выше. Количество MnO , TiO_2 , V , Cr повышено в окисно-силикатных шлаках. Это связано с тем, что окисно-силикатная группа шлаков в основном представлена шлаками с о. Ольхон (Харанса VI, Восточный Хунгай I, шлаки с Улан-Хушинского залива), для которых характерны высокие концентрации этих элементов. Близкие химические характеристики шлаков о. Ольхон, вероятно, объясняются единым типом руд, обогащенных MnO , TiO_2 , V , Cr , использованных для производства железа.

Расплавные окисно-силикатные шлаки распространены в центрах Харанса VI, Курминское озеро I, в районе залива Улан-Хушин. Они состоят из слипшихся веревковидных выделений. В шлаках центра Харанса VI и с Улан-Хушинского залива отмечаются повышенные содержания минералов группы магнетита (10-20 %). В шлаках железнотермического центра Курминское озеро I содержание магнетита низкое (2 %).

Спеченные окисно-силикатные шлаки характерны для центров Харанса VI, Барун-Хал III, стоянки Каймыс II, района залива Улан-Хушин. Они содержат некоторое количество (до 15 %) реликтов руд, флюса, огнеупора. В харандинских и улан-хушинских шлаках количество минералов группы магнетита достигает 10-15 %.

Химические различия между спеченными и расплавными окисно-силикатными шлаками несущественны.

Известково-окисно-силикатные шлаки распространены в центрах Приольхонья (Барун-Хал II, Барун-Хал III, Курминское озеро I). В них помимо фаялита, вюститита, стекла содержатся кальциевые минералы: монтичеллит, кирштейнит (?), мелилит и почти отсутствует металлическое железо. Для этих шлаков характерны значительный удельный вес (3.5-4.5 г/см³), зеленая и серая окраска. По содержанию железа и SiO_2 они сходны с окисно-силикатными шлаками, однако отличаются от них по содержаниям CaO 5-10 % (табл., выборка 5, 6). Повышенное количество извести, вероятно, обусловлено добавками в шихту известкового флюса. Концентрации Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , P_2O_5 , K_2O , Ba , Sr , Zn в известково-окисно-силикатных шлаках выше, чем в окисных шлаках, но ниже, чем в силикатных.

Расплавные известково-окисно-силикатные шлаки морфологически сходны с расплавными окисно-силикатными шлаками. Главные фазы представлены фаялитом, вюститом, стеклом. Расплавные шлаки центров Барун-Хал II, Барун-Хал III содержат 45-55 % оливина, 35-40 % стекла, 5-15 % вюститита. Шлак Курминского Озера I содержит 60 % оливина, 20 % стекла, 15 % вюститита.

Спеченные известково-окисно-силикатные шлаки наряду с новообразованными фазами, содержат до 20 % реликтов руд, огнеупоров, флюса, окисленного железа. Они имеют неровную поверхность, пористую текстуру, порфиоровую и гетерогенную структуры. В спеченных шлаках

центров Барун-Хал II, Барун-Хал III количество стекла составляет 30-45 %, а в шлаках Курмы – понижено (25 %). По химическому составу расплавные и спеченные известково-окисно-силикатные шлаки сходны между собой.

Силикатные шлаки – продукты, состоящие преимущественно из силикатных фаз: оливина, пироксена, плагиоклаза, мелилита, стекла. Для них характерны средний удельный вес (3-4 г/см³), светло-зеленая окраска. Повышенные количества железа 28-34 % и SiO₂ 30-40 % (табл., выборка 7, 8) обуславливают появление пироксенов. Высокие концентрации Al₂O₃ 8-10 %, CaO 6-11 % способствуют кристаллизации анортита, мелилита, шпинели.

Расплавные силикатные шлаки отмечаются во всех центрах Приольхонья. Они имеют флюидальную текстуру, неполнокристаллическую структуру. Главные фазы представлены оливином, пироксеном, стеклом. В расплавном шлаке центра Барун-Хал III оливин составляет 30 %, пироксен – 20 %, стекло – 40 %; Курминского озера I оливин – 45 %, пироксен – 5 %, вюстит – 10 %, стекло – 40 %.

Спеченные силикатные шлаки распространены в центрах Барун-Хал II, Харанса VI, на стоянке Макарьевская V. Они имеют неровную поверхность, гетерогенную структуру. Эти продукты содержат 10-50 % вкрапленников огнеупора, флюса. Оставшуюся часть в них составляют оливин, пироксен, плагиоклаз, мелилит, шпинель, магнетит, вюстит и стекло. Шлаки центра Барун-Хал II содержат повышенное количество плагиоклаза (10-30%). В шлаке с Макарьевской V количество окислов сильно варьирует: 0-30 %. В шлаках Харанса-VI содержание стекла составляет 40-50 %.

Отличия по химическому составу расплавных силикатных шлаков от спеченных силикатных заключаются в том, что расплавные шлаки обогащены FeO, MgO, MnO, а спеченные – SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P₂O₅, K₂O, Na₂O, Ba, Sr, Zr, Zn.

Огнеупоры – материалы, способные противостоять воздействию высоких температур, которыми покрывались внутренние стенки горна. Основой для производства огнеупоров служила глина, которую, добывали вблизи железоделательных центров. Для придания жаропрочных свойств и понижения пластичности глины в нее добавлялся кварц.

Для огнеупоров характерны неоднородность, слоистость, легкий удельный вес (2.5-3.5 г/см³), разнообразные окраски. Слагающее эти продукты вещество с внешней стороны сцементировано, с внутренней – остекловано и ошлаковано. Сцементированная структура, сформирована под воздействием низких температур (300-500°C) и обладает невысокой прочностью. Более прочная стекловатая структура образована вследствие воздействия повышенных температур (до 600-1300°C) и шлакового расплава, что также фиксируется повышенными концентрациями железа, K₂O, Na₂O (табл., выборка 10, 12). Между сцементированной и стекловатой структурами огнеупора наблюдается постепенный переход.

По химическому составу огнеупоры от шлаков отличаются более высокой суммой SiO₂+Al₂O₃ (более 45 %), повышенными концентрациями K₂O, Na₂O, MgO, Ba, Sr, Zr, Zn и пониженными содержаниями железа (< 12 %).

Различия в группе огнеупоров обусловлены разным химическим составом глин, использовавшихся для их изготовления. На территории Прибайкалья выделяются два типа огнеупоров: алюмосиликатные и известково-алюмосиликатные. Алюмосиликатные огнеупоры (табл., выборка 9, 10) по сравнению с известково-алюмосиликатными (табл., выборка 11, 12) обогащены железом, Si₂O, Al₂O₃, Ba и обеднены CaO, MgO, Na₂O, Sr, Zr.

Алюмосиликатные огнеупоры Прибайкалья представлены двумя видами: прочными целиком остеклованными огнеупорами с отчетливой сланцеватостью и пloyчатостью из центра Курминское озеро I; менее прочными огнеупорами остальных производственных центров. Курминские огнеупоры древний человек, получал из глины, обогащенной слюдой [Харинский, Снопков 2004]. За счет калия температура плавления огнеупора, вероятно, могла существенно снижаться, он быстрее оплавлялся, приобретал сланцеватую текстуру, стекловатую структуру и, как следствие, повышенную прочность.

Известково-алюмосиликатные огнеупоры встречаются только на производственном комплексе Харанса VI. Вероятно, здесь было известно месторождение известковых глин.

Полученные первые данные по вещественному составу шлаков из Прибайкальских центров железоделательного производства свидетельствуют о том, что по фазовому составу, содержанию главных элементов (SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , CaO) они идентичны шлакам известных в мире центров получения железа (Великобритания, Швейцария, Германия и др.).

Планируемые работы по изучению руд, шлаков и огнеупоров железоделательного производства позволят получить информацию о древних технологиях, их различиях в исторические периоды. В конечном счете, предполагается создать научную основу для проведения вещественных и возрастных корреляций с известными железоделательными центрами соседствующих народов и цивилизаций Центральной Азии и Европы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-05-00263.

Литература

Иванова Г.Н., Левицкий В.И., Павлова Е.А. Вещественный состав материала железоделательного производства на острове Ольхон // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2007. Т. 4(30). С. 100-111

Кустов М.С. Разведка по правому берегу Братского водохранилища // АО 2005 года. – М., 2007. С. 484-485.

Кустов М.С. Спасательные работы на поселенческо-производственном комплексе Харанса VI на о. Ольхон // АО 2007 года. – М., 2008. С. 59.

Харинский А.В., Снопков С.В. Производство железа населением Приольхонья в Елгинское время // Известия. Лаборатории древних технологий. 2004. Т. 2. С. 167-187.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ МАРГАНЦА В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ

Чубаров В.М.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: master-17@rambler.ru*

Исследования валентного состояния марганца в железомарганцевых конкрециях (ЖМК) важны с точки зрения минералогии и способности поглощения конкрециями следовых элементов. Влияние химической связи на интенсивность линий рентгеновского спектра марганца проявляется для линий L-серии [Albee, Chodos, 1970], а также для сравнительно слабых спутников K β -линии [Sakurai, Eba, 2003], обусловленных переходами электронов из состояния в валентной M-оболочке на внутренние оболочки атома. Метод рентгеновского микроанализа (РМА) использовался для определения валентного состояния марганца по отношению интенсивностей линий $\text{MnL}\alpha_{1,2}$ и $\text{MnL}\beta$ [Albee, Chodos, 1970], а также с использованием эффекта поглощения линии $\text{MnL}\alpha$ MnL_{III} -краем поглощения [Куликова и др., 1998]. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) широко используют для определения содержания породообразующих элементов в горных породах, он обеспечивает высокую производительность и сравнительно низкие затраты на пробоподготовку. Для определения валентного состояния элементов методом РФА может быть использована K-серия рентгеновского флуоресцентного спектра [Филиппов и др., 2001]. Было показано [Чубаров и др., 2009; Чубаров, Финкельштейн, 2010], что для определения валентного состояния железа методом РФА в образцах изверженных горных пород и железных руд целесообразно использовать отношение интенсивностей линий K-серии ($\text{K}\beta_{2,5}$ и $\text{K}\beta_{1,3}$) при измерении в пике линии в первом порядке отражения; использование отношения линий L-серии ($\text{L}\beta_1$ и $\text{L}\alpha_{1,2}$) в качестве аналитического сигнала также возможно.

В данной работе проведена оценка погрешности определения валентного состояния марганца по K- и L-серии рентгеновского спектра в железомарганцевых конкрециях. Исследования выполнены на кристалл-дифракционном рентгенофлуоресцентном

спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS). Условия измерения аналитических линий марганца приведены в таблице 1. Кристалл-монокроматор LiF (220) и сцинтилляционный детектор (SD) использовались для измерения интенсивностей линий в первом порядке отражения, кристалл LiF (200) и проточный пропорциональный детектор – для измерений во втором порядке отражения.

Таблица 1.

Условия измерения интенсивностей характеристических линий марганца.

Линия / переход	Энергия (кэВ) / Длина волны (нм)	Монокроматор / Коллиматор	Детектор	Напряжение (кВ) / сила тока (мА) рентгеновской трубки
MnK β_5 /K–M ₄ , M ₅	6.535/0.189	LiF (220), LiF(200) / 0.23°	SD FCD	50 / 60
MnK $\beta_{1,3}$ /K–M ₂ , M ₃	6.490/0.193			
MnL $\alpha_{1,2}$ /L ₃ –M ₄ , M ₅	0.637/1.945	OVO55 / 0.23°	FCD	30 / 70
MnL β_1 /M ₂ –L ₄	0.649/1.908			

На рис. 1 представлен спектр стандартного образца (СО) железомарганцевой конкреции СДО-7 в области линии MnK $\beta_{1,3}$.

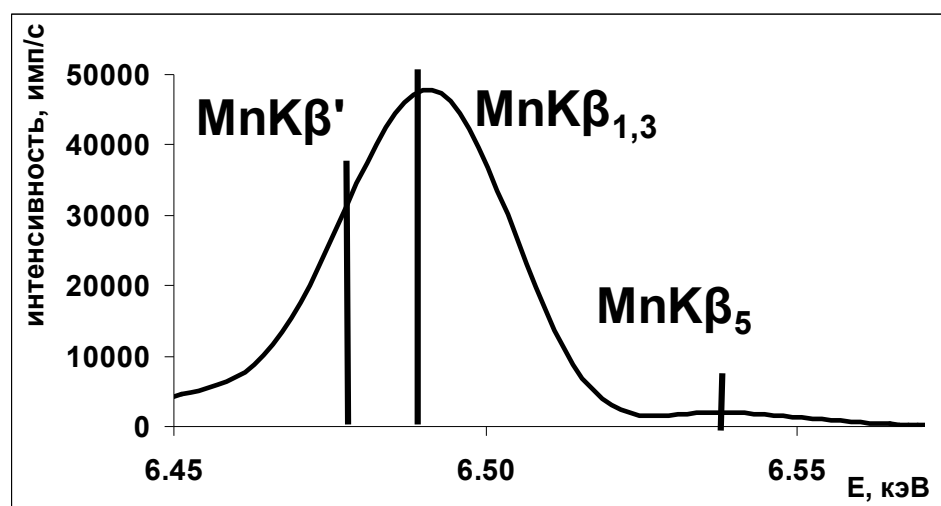


Рис. 1. Спектр СО СДО-7 в области линии MnK $\beta_{1,3}$

В представленной области спектра присутствует ряд линий, интенсивность которых зависит от валентного состояния марганца: линия MnK β_5 и ряд сателлитов, наиболее интенсивным из которых является MnK β' , обусловленный переходом K–M_{2,4} с выбросом электрона с уровня M_{4,5}. Для демонстрации зависимости интенсивностей линий K β -спектра марганца от валентного состояния были построены разностные спектры, полученные путём вычитания из спектров соединений, содержащих марганец в различных зарядовых состояниях (MnO, Mn₂O₃, MnO₂, MnS) спектра образца MnO. Для достижения лучшего разрешения линий спектры были записаны во втором порядке отражения (рис 2).

На рис. 2 проявляется тонкая структура рентгеновских спектров: сателлиты MnK β' и MnK β'' разрешаются. В области линии MnK β_5 интенсивности закономерно увеличиваются с ростом зарядового состояния марганца. В области сателлитов такая зависимость проявляется только для оксидных соединений марганца. Таким образом, использование линии MnK β_5 в качестве аналитической предпочтительнее, чем использование сателлитов.

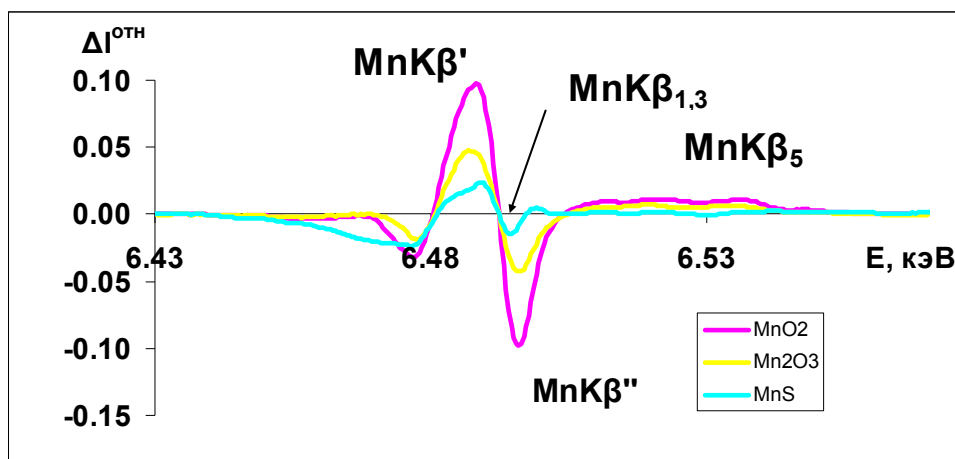


Рис. 2. Разностные спектры образцов соединений марганца в области линии $MnK\beta_{1,3}$

На рис. 3 представлена зависимость отношения интенсивностей выбранных аналитических линий от валентного состояния марганца (N) для 4 образцов соединений марганца, которая была аппроксимирована уравнением линейной регрессии:

$$R^I = a_0 + a_1 \cdot N, \quad (1)$$

где a_0 и a_1 – коэффициенты регрессии, R^I – отношение интенсивностей линий K-серии ($MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$).

В качестве аналитического параметра рассматривали также отношение интенсивностей линий L-серии ($MnL\beta_1$ и $MnL\alpha_{1,2}$). Уравнение (1) для линий K-серии характеризовалось величиной относительного стандартного отклонения $V=1\%$, для линий L-серии – 5% . Предпочтение в качестве аналитического параметра было отдано отношению интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$, которое обеспечивает меньшую величину V . По причине спектрального наложения линий $FeK\alpha_{1,2}$ и $MnK\beta_{1,3}$ использовали второй порядок отражения на кристалле LiF (200).

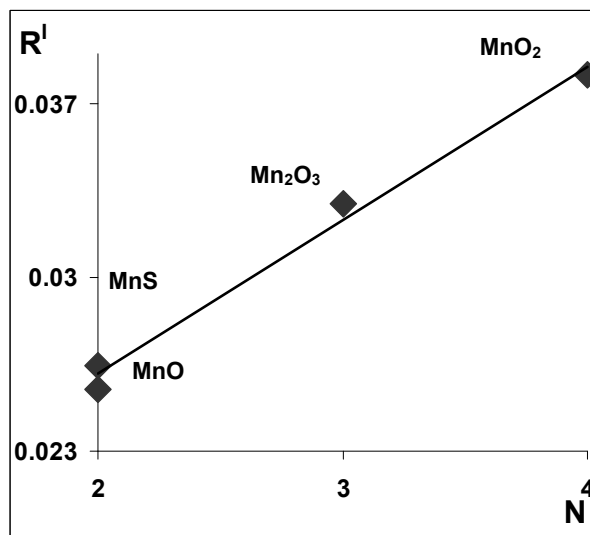


Рис 3. Зависимость отношений интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$ (R^I) от валентного состояния марганца (N).

Для построения градуировочной функции использовали СО ЖМК (СДО-4, СДО-5, СДО-6, СДО-7) и марганцевой руды (44-а), в которых содержание MnO_2 варьировало в диапазоне $24.3-56.8\%$, содержание $MnO^{общ}$ – в диапазоне $20.0-67.9\%$. Зависимость отношения содержаний $R^c = C_{MnO_2} / C_{MnO^{общ}}$ от отношения интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$ (R^I) во втором порядке отражения для 3 образцов оксидов марганца и 5 СО представлена на рис. 4.

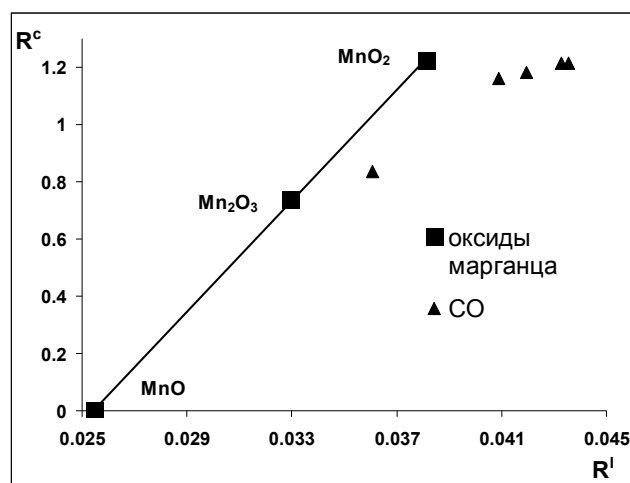


Рис. 4. Зависимость отношения $R^c = C_{MnO_2} / C_{MnO^{tot}}$ от отношения интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$ (R^1) во втором порядке отражения

Отклонение для СО от зависимости, полученной для образцов оксидов марганца увеличивается с ростом содержания железа в СО. Полученную зависимость для 8 образцов аппроксимировали уравнением линейной регрессии, в которое был включен член $C_{Fe_2O_3^{tot}}$:

$$R^c = a_0 + a_1 * R^1 + a_2 * C_{Fe_2O_3^{tot}} \quad (2)$$

Для расчета содержания MnO_2 использовали формулу:

$$C_{MnO_2} = C_{MnO^{tot}} * R^c \quad (3)$$

В таблице 2 приведены результаты определения содержания Mn^{4+} в СО железомарганцевых конкреций (ЖМК-1, ЖМК-2, GeoPT-23а), кобальтомарганцевых корок (КМК-1, КМК-2) и марганцевой руды (MnH) с использованием уравнения (2) и формулы (3).

Таблица 2.

Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержания Mn^{4+} в СО

СО	$C_{Mn^{общ}}^{амп} \pm \Delta_0, \%$	$C_{Mn^{4+}}^{P\Phi A} \pm \Delta, \%$
ЖМК-1	30.6±0.6	30.3±0.10
ЖМК-2	32.5±0.6	32.0±0.06
КМК-1	25.0±0.4	24.3±0.06
КМК-2	15.7±0.2	15.6±0.06
MnH	(35.5)	10.4±0.06
GeoPT-23A	(34.2)	29.9±0.10

Марганец в конкрециях содержится преимущественно в форме Mn^{4+} , однако марганцевые руды могут содержать значительные количества Mn^{2+} . Рентгенофлуоресцентный метод обладает преимуществом в экспрессности и низкими затратами на пробоподготовку и может быть использован для оценки валентного состояния марганца в железомарганцевых конкрециях, поскольку использование методов потенциометрического и титриметрического анализа для этой цели затруднено.

Литература

Куликова И.М., Баринский Р.Л., Пеков И.В. Метод микрообъемных исследований формы вхождения атомов марганца в кристаллическую структуру минералов // Записки ВМО. 1998. Ч. СХХVII. №3. С. 110-115.

Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. Одновременное определение содержания и формы нахождения элемента в твердом теле рентгенофлуоресцентным методом // Журнал аналитической химии. 2001. Т.56. №8. С.817-824.

Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ в горных породах // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 6. С. 634-641.

Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Амиржанов А.А. Определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ в железных рудах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // Аналитика и контроль. 2009. Т.13. № 3. С. 141-146.

Albee A.L., Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ in oxides and silicates and its application to petrologic problems // Amer. Miner. 1970. V. 55. N3/4. P.103-107.

Sakurai K., Eba H. Chemical characterization using relative intensity of manganese $\text{K}\beta'$ and $\text{K}\beta_5$ X-ray fluorescence // Nuclear Instrument and Methods in Physical Research B. 2003. V. 199. P. 391-395.

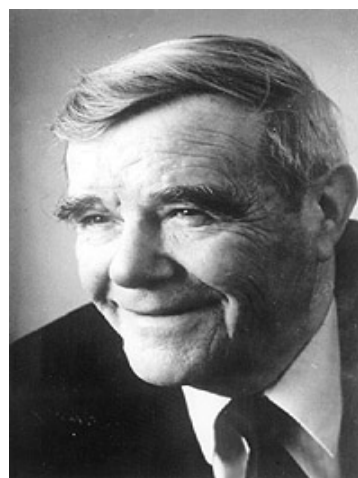
СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ СРЕД

Чумакова Н.Л., Смирнова Е.В., Кузнецова А.И., Одареева Л.Н., Зарубина О.В.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г.Иркутск,

e-mail: ninach@igc.irk.ru

В 60-70 гг. успешно развивается теория и практика метода атомно-эмиссионного анализа. Одним из ученых, работавших в этой области аналитики, был Яков Давыдович Райхбаум.



Поэтому основатель Института академик Лев Владимирович Таусон, уделявший особое внимание аналитике, пригласил профессора Якова Давыдовича Райхбаума руководить аналитической службой ИГХ СО РАН.

Сотрудниками лаборатории оптического спектрального анализа стали выпускники физического факультета Иркутского госуниверситета. Приоритетом исследовательской работы выбрано изучение физических явлений в плазме дуги и физико-химических процессов, протекающих в канале дугового электрода. Результатом этих исследований явилось создание эффективных методик **количественного** атомно-эмиссионного анализа (АЭА) геологических объектов

Количественный АЭА – в понимании школы Райхбаума – это метод определения содержания химических элементов в геологических объектах, когда для проб и стандартных образцов унифицируются параметры процессов, протекающих в плазме дуги и канале электрода, с помощью модификаторов. Модификаторы могут выполнять различные роли в

управлении параметрами плазмы. С помощью легкоионизируемых добавок Na или K (концентрация в плазме должна быть не менее 0,1% по И.А.Кринбергу) можно управлять температурой и электронной плотностью в аналитической зоне (применяется при определении РЗЭ). Использование антимонита (реактивного сульфида сурьмы), являющегося «носителем» для элементов-примесей, препятствует образованию карбидов этих элементов в канале электрода (методика определения W). В анализе группы легколетучих элементов модификатор выполняет роль «плавня»: оксид кремния в пробе и часть модификатора, оксид алюминия, создают каплю расплава, из которой и испаряется в плазму анализируемое вещество. С помощью модификатора иногда образуется и сам аналит (молекулярная полоса CaF) в методике определения F. Внутренний стандарт, являясь составной частью модификатора, дает возможность снижать относительное стандартное отклонение Sr, при изменении условий испарения вещества и возбуждения спектра в процессе проведения анализа.

Методика определения элементов средней летучести: Co, Ni, Cr, V, Sc, Be, Ba, Sr (по ряду летучести А.К.Русанова) была разработана в начале 1970 гг. А.Д. Глазуновой и Л.Н.Одаревой. Опубликована во многих работах геохимического профиля и подробно описана в монографии [Эмиссионный спектральный..., 1976]

Разработкой методики определения фтора занимались В.Р. Огнев и Л.Л. Петров. Предложены два варианта атомно-эмиссионного спектрального анализа: а) для ореольной геохимической тематики предлагался способ просыпки вдувания; б) для обеспечения исследований по отдельным вопросам геохимии фтора – метод испарения из канала электрода. В работе [Эмиссионный спектральный..., 1976] детально прописаны все параметры предложенной авторами методики. При изменении способа регистрации сигнала аналита сохранены: модификатор, размер канала электрода, время регистрации, параметры разряда.

Для определения вольфрама в горных породах А.И. Кузнецовой была разработана методика, основанная на использовании химических реакций, протекающих в канале угольного электрода, с целью перевода присутствующих минеральных форм вольфрама в летучие соединения. В качестве модификатора-реагента был выбран природный антимонит (реактивный сульфид сурьмы). Образующийся оксид вольфрама испаряется в дуге постоянного тока силой 10 А из навески пробы 30 мг, помещенной в канал нижнего электрода (*катода*), в течение 30 сек. Сигнал регистрируется на ДФС-8 с обратной линейной дисперсии 0.2 нм/мм

Методика определения La, Ce, Nd, Yb, Y разработана Е.В.Смирновой. Основная трудность при определении лантаноидов методом АЭА заключается в сложности их спектров. Все РЗЭ имеют низкую энергию ионизации, вследствие чего возникает очень большое число ионных линий в спектре, из которых трудно найти приоритетную, свободную от спектральных наложений. Дополнительные помехи вносит молекулярный спектр радикала CN. Для частичного подавления циановых полос применяли легкоионизируемую добавку – хлорид натрия. Учитывая, что РЗЭ и Na имеют разную кинетику испарения, для одновременного поступления в плазму дуги этих элементов использовали ступенчатый электрод. В нижний канал такого электрода помещали модификатор (NaCl+ угольный порошок). Навеска пробы испаряется из анода в разряд дуги постоянного тока (10А), практически до полного выгорания: в течение всей экспозиции в плазме присутствует достаточное количество атомов легкоионизируемой добавки.

Совместное определение группы летучих элементов, Zn, Pb, Sn, Mo, Cu, Ag, Ge, В, Tl, диктуется требованиями геохимических исследований. Исследования поведения таких элементов в канале электрода и в плазме разряда дуги показали, что применение модификатора, содержащего оксид алюминия, сульфид сурьмы, хлорид натрия (8:1:1) с введенным в качестве внутреннего стандарта висмутом, дает наилучшие метрологические

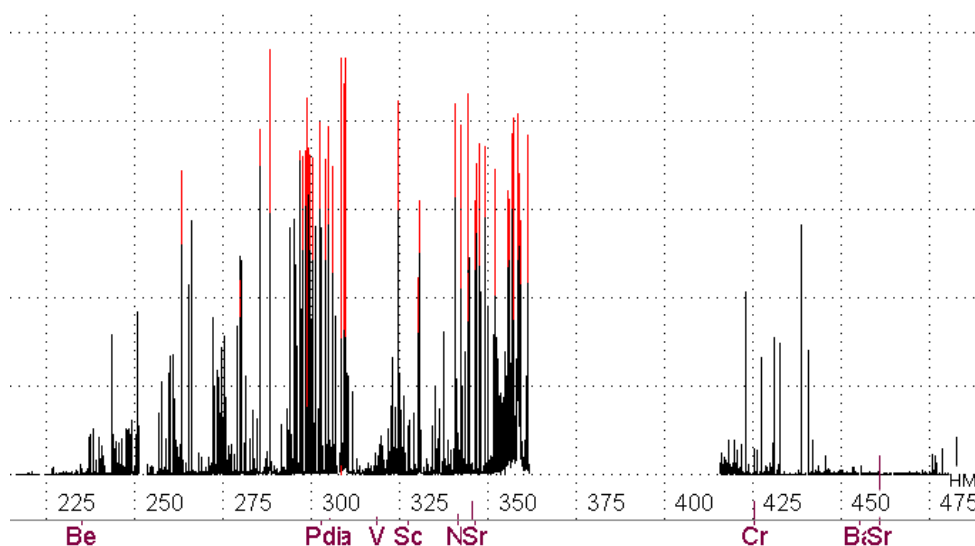
характеристики (предел определения, погрешность воспроизводимости и диапазон содержаний) [Смирнова и др., 1993]



В настоящее время в Институте геохимии СО РАН работают пять методик количественного атомно-эмиссионного анализа на установке, состоящей из спектрографов ДФС-8, ДСФ-13 PGS-2, в кассетных частях которых находятся регистрирующие блоки многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС). Источником электрического разряда высокой надежности и стабильности является генератор «Шаровая молния», как составная часть комплекса МАЭС.

Для всех представленных методик излучение от дугового разряда (через трехлинзовые системы освещения) фиксируется на фотодиодных кристаллах комплекса. Синхронизация регистрации и компьютерная обработка спектров осуществляется программой «АТОМ», разработанной в ВМК Оптоэлектроника, Новосибирск.

В качестве примера на рисунке представлен спектр, получаемый на 22 фотодиодных линейках, при определении элементов средней летучести.



Все представленные методики используются при экогеохимических исследованиях в Институте геохимии СО РАН, при аттестации стандартных образцов состава горных пород, почв, зол и донных отложений и участвуют в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT).

Литература

Эмиссионный спектральный анализ в геохимии [Под редакцией Я.Д.Райхбаума]. – Новосибирск.: Наука, 1976. – 279 с.

Смирнова Е.В., Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии.– Новосибирск.: Наука, 1993. – 227 с.

КОМПЛЕКСИРОВАНИЕ МЕТОДИК АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ СОПРЯЖЁННЫХ СРЕД «ПОРОДА–ПОЧВА–ВОДА–РАСТЕНИЕ»

Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Забанов Ю.А.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: shev@igc.irk.ru

Актуальной проблемой эколого-геохимических исследований является разработка научно-методических основ прогнозирования степени техногенного загрязнения и его последствий. Локализация микроэлементов в почвах зависит от их химических форм, унаследованных от подстилающей породы, либо поступающих в почву через атмосферу путём осаждения паров, аэрозолей, пыли или с дождём и снегом в виде растворимых и нерастворимых соединений. Почвы обладают высокой сорбционной ёмкостью и за счёт органической составляющей могут аккумулировать до 90% токсичных элементов, которые мигрируют по ландшафтному профилю и поступают в природные воды (грунтовые, поверхностные, почвенные) и в растворённом виде становятся доступными для питания растений. В исследованиях, направленных на сохранение окружающей среды и здоровья населения, широко применяются прямые методики атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) благодаря возможностям:

- определения элементного состава природных и техногенных сред;
- одновременного определения широкого круга макро- и микроэлементов;
- нахождения содержания элементов в диапазоне от кларка до десятков процентов;
- установления состава разнообразных химических соединений (фаз или форм нахождения элементов), в которые входят определяемые элементы.

В связи с этим сочетание атомно-эмиссионных методик оказывается перспективным и экономически выгодным при решении эколого-геохимических задач. Если геохимические объекты анализа составить в цепочку сопряжённых сред «порода–почва–вода–растение», в которой образцы находятся в жидком и твёрдом состоянии, с максимально широкими вариациями макро- и микроэлементного состава, то для любого объекта можно подобрать методику прямого атомно-эмиссионного анализа. Эти методики будут отличаться только источниками возбуждения атомов и способами ввода вещества в плазму. Выбор источника возбуждения атомов в АЭС, в первую очередь, связан с физическим состоянием исследуемого вещества, например:

- дуговой разряд (ДР) для определения элементного состава и фазового нахождения элементов в порошковых пробах пород и почв – навеска порошкообразного образца может варьировать от 5 до 150 мг;
- индуктивно связанная плазма (ИСП) для определения в воде, растворах валового элементного состава или содержаний элементов, представленных индивидуальными формами в вытяжках или экстрактах – объём раствора варьирует от 3 до 50 мл;
- лазерное излучение (ЛИ) для многоэлементного анализа порошковых проб растений, пород, осадков и почв – навеска порошкообразного образца изменяется от 3 до 20 нг.

При выполнении геолого-геохимических и экологических работ основная задача аналитика сводится к разработке методов, способов и методик анализа, обеспечивающих высокую производительность и точность результатов при одновременном измерении в широких диапазонах содержаний большого числа элементов в пробах переменного состава.

Развитие микроэлектроники и компьютерных технологий привели к интенсивному развитию техники атомной спектроскопии. Модернизация атомно-эмиссионных приборов обеспечивает автоматизацию рутинных методик и приводит к улучшению качества аналитических результатов. Однако использование наработанных эмпирических и полуэмпирических приёмов (рациональный выбор градуировочных стандартных образцов, специальная подготовка проб, использование внутреннего стандарта, применение специальных источников возбуждения спектров) в прямой АЭС без привлечения методов кибернетики и теории информации [Райхбаум, 1980] не даёт значительных улучшений пределов обнаружения, расширение круга и диапазонов содержания одновременно определяемых элементов. Это связано с тем, что при использовании любого источника возбуждения атомов в прямом атомно-эмиссионном анализе наблюдается наличие больших систематических погрешностей в результатах анализа проб разнообразного валового и минерального состава из-за фракционного испарения вещества, матричных влияний и спектральных помех. С целью учёта влияния этих эффектов было создано программное обеспечение «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ПО АРДЭС) [Интегрированный ..., 2006]. Из-за отсутствия физической модели, описывающей происходящие в дуговом разряде процессы с необходимой для количественного анализа точностью, при разработке ПО АРДЭС был использован информационный подход, когда для декодировки аналитических сигналов используются методы многомерного анализа данных. Наши исследования показали перспективность объединения возможностей многоканальной фотоэлектрической регистрации спектров и преимуществ методов многомерного статистического анализа при обработке спектральных данных для учёта спектральных и матричных эффектов по сравнению с одномерными моделями градуировки, применяемыми в коммерческом программном обеспечении [Васильева, Шабанова, 2009]. В ПО АРДЭС обработка данных основана на применении многомерных регрессионных моделей. Это позволяет использовать единые многомерные градуировки для образцов разнообразного состава, расширить диапазон определяемых содержаний аналитов, снизить пределы их обнаружения, обеспечить точность количественных определений.

В арсенале лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН имеется несколько методик прямого атомно-эмиссионного анализа с ДР, отличающихся количеством и списком одновременно определяемых аналитов, способом введения вещества в плазму (испарение из канала графитового электрода или вдувание-просыпка) и способом регистрации спектров (интегральный и сцинтилляционный):

- определение 17-22 элементов по способу вдувания-просыпки – методика КХА ФР. 31.01.2008.05150, навеска 150 мг [ФР. 31.01.2008.05150, 2007];
- определение фтора по способу вдувания-просыпки – методика предприятия, навеска 75 мг;
- определение 15-35 элементов по способу полного испарения вещества с использованием фракционной дистилляции – СТП ИГХ-015-01; навеска 10 мг;
- сцинтилляционное определение валовых содержаний Au и Ag, навеска 150 мг [Шабанова и др., 2012];
- сцинтилляционное определение валовых содержаний Pt и Pd, навеска 150 мг [Шабанова и др., 2012];

Объектами анализа этих методик являются измельчённые до 75 мкм пробы горных пород, рудного и нерудного минерального сырья, продуктов его технологической переработки, почв, грунтов, илов, донных отложений, пыли и техногенных образований. Сцинтилляционная регистрация незаменима при определении содержаний, состава фаз рудных минералов, крупности частиц благородных металлов и некоторых их спутников. Методики АЭС с дугой, горячей на воздухе, не позволяют определять S, Se, C, O, H, N, что возможно при использовании АЭС-ЛИ.

Способ вдувания-просыпки характеризуется неполным сгоранием вещества пробы в плазме дуги (около 70 %), поэтому его применение рационально при определении 17-22

элементов легкой и средней летучести. Методики АЭА на его основе отличаются высокой степенью автоматизации получения спектра, хорошей сходимостью определений, несмотря на то, что интенсивность спектральных линий зависит от вариации силы тока дуги, скорости потока воздуха, формирующего факел дуги, испаряемой массы образца, валового и минерального состава проб, коэффициента использования паров и пр. Однако наличие больших систематических погрешностей в результатах проб разнообразного состава наблюдается даже для элементов, которые полностью успевают испариться из поступающей в разряд аналитической навески (Ag, As, Bi, Ge и др.). Для снижения систематических погрешностей в методике ФР. 31.01.2008.05150 используются оптимальные многомерные градуировочные зависимости для каждого аналита, в которые включены аналитические линии макроэлементов, линии-аналоги мешающих элементов, а также несколько линий аналита (одновременно атомные и ионные). Эти приёмы обеспечивают соответствие точности получаемых результатов определения 20 элементов требованиям КХА. Такой подход позволил расширить диапазоны определения содержаний Li, P, W, Sb, As, Tl, Ge за счёт снижения пределов определения и ввести в круг определяемых элементов В и Mn [Васильева, Шабанова, 2012].

Способ полного испарения из канала графитового электрода незаменим при определении породообразующих элементов, как в горных породах, так и в пробах с содержанием органического вещества до 70-90 мас.% (донные отложения, сапропели). В этом способе для снижения систематических погрешностей при определении микроэлементов используются физическое моделирование вещества и фракционная дистилляция. Для анализа природных и синтетических образцов с содержанием органического вещества перспективно использование АЭС с лазерным испарением и возбуждением пробы (АЭС-ЛИ). Применение в этих методиках маленьких аналитических навесок, с одной стороны, является преимуществом при исследовании состава микрофаз, а с другой стороны, может приводить к систематическим погрешностям, обусловленным непредставительностью пробы при оценке валового состава.

Содержание микроэлементов в растениях для некоторых элементов может иметь корреляцию с их содержанием в почвах и подстилающих породах. Однако данных о валовом составе почв недостаточно, чтобы прогнозировать возможную миграцию элементов при изменении условий окружающей среды и вероятность их усвоения растениями или другими живыми организмами. Физико-химическая подвижность, биологическая доступность и токсичность элементов в природных объектах в значительной степени зависят от их форм нахождения и способности этих соединений к миграции или накоплению. С помощью последовательной экстракции и анализа получаемых жидких продуктов незаменимым прямым методом является АЭС-ИСП. Количество определяемых элементов значительно не меняется по сравнению с АЭС-ДР, хотя появляется возможность определения S и Se. При использовании ИСП снижение пределов обнаружения для некоторых элементов достигается применением специальных систем ввода образцов и/или генерацией гидридов. АЭС-ИСП для анализа твёрдых веществ неэффективна в рутинном исполнении из-за продолжительной и недешёвой пробоподготовки и высоким требованиям к квалификации химика-аналитика.

Таким образом, объединяя преимущества разных источников возбуждения атомов, различных способов регистрации с одновременным использованием многомерного анализа данных (ПО АРДЭС), достигается высокая производительность, улучшение метрологических характеристик и увеличение информативности результатов анализа проб (табл. 1). При комплексировании методик АЭС появляется возможность ограничить число аналитических операций при одновременном определении макро- и микро элементов, а для анализа пород и почв – отпадает необходимость перевода проб в раствор. Получаемые количественные результаты прямых методик атомно-эмиссионной спектроскопии являются экономически выгодными и могут быть использованы как для поисковых и оценочных геолого-геохимических работ, так и экологического мониторинга состояния окружающей среды.

В докладе показаны конкретные примеры комплексирования методик атомно-эмиссионной спектроскопии при анализе сопряжённых сред «порода–почва–вода–растение» для решения задач биогеохимической индикации экологического состояния урбанизированных территорий [Шабанова и др., 2011] и оценки эффективности процессов ремедиации почвенного покрова [Воронин и др., 2011].

Таблица 1

Количество определяемых элементов в геохимических объектах разными методами АЭС

Определение элементов	Валовые содержания			Фазовый состав	Подвижные формы	
Физическое состояние пробы	Твёрдое вещество			Раствор	Твёрдое вещество	Раствор
Метод анализа	АЭС-ДР (канал)	АЭС-ДР (просыпка)	АЭС-ЛИ (лазер)	АЭС-ИСП	АЭС-ДР (сцинтилляция)	АЭС-ИСП
Количество определяемых породообразующих элементов	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti, Mn, P	Mn, P	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti, Mn, P	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti, Mn, P	–	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti, Mn, P
Количество определяемых микроэлементов	Ba, Sr, Li, B, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Be, Sc, Ga, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Au, Pt, Pd, Sb, As, Tl, Ge, In, Bi, Cd, Zr, Nb, Hf, La, Ce, Gd, Yb, Y, U, Rb, Hg	Li, B, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Ga, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Au, Sb, As, Tl, Ge, In, Bi, Cd, U, Hg, F	Ba, Sr, Li, B, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Be, Ga, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Ge, In, Bi, Cd, Se, Sc, La, Y	Ba, Sr, Li, B, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Be, Ga, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Ge, Bi, Cd, S, Rb, Se, Hg, Sc, La, Ce, Y	Ag, Au, Pt, Pd, As, Sb, Hg, Bi, Cd, W	Ba, Sr, Li, B, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Be, Ga, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Ge, Bi, Cd, S, Rb, Se, Hg

Литература

- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78 № 1(2). С. 14-24.
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Моделирование структуры данных при использовании многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 1. С. 23-32.
- Воронин В.И., Швецов С.Г., Осолков В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Фиторемедиация грунта, загрязненного мышьяком // Геоэкологические, экономические и социальные проблемы природопользования: Материалы науч. конф. и симпозиума, посвящ. 30-летию ИПРЭК СО РАН (27-30 сентября 2011 г.). – Чита: Изд. ЗабГГПУ, 2011. С. 21-23.
- Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС) / Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Павлов С.М. / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Св-во № 2006610490 от 01.02.2006 г.)
- Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1980. – 158 с.
- ФР.1.31.2008.05150. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки / Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Павлов С.М. / Иркутск, ИГХ СО РАН, 2007.
- Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Определение мышьяка в сопряженных средах «вода–почва–растение» атомно-эмиссионными методиками // Геология Западного Забайкалья: Материалы Всеросс. молодеж. науч. конф. (7-9 апреля 2011 г.). – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2011. С. 134-137.
- Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78 № 1(2). С. 24-33.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абушкевич В.С.	170	Ильина Н.Н.	154, 218, 241	Прокофьев В.Ю.	231
Авдеенко А.С.	231	Каги Х.	64	Рагозин А.Л.	64
Алимов В.Ю.	4	Калашникова Т.В.	86	Разжигаева Н.Г.	56
Андрющенко С.В.	8	Карманов Н.С.	194	Рампилов М.О.	161
Анисимова И.В.	117	Ковач В.П.	94, 121	Резницкий Л.З.	117, 121
Антипин В.С.	12, 16	Кожевников Н.О.	264	Рипп Г.С.	161
Баданина Е.В.	170	Козлов В.Д.	75	Романов А.А.	214
Бадмацыренова Р.А.	20, 44	Коноваленко С. И.	79	Романова И.В.	235
Базарова Е.П.	23	Константинова Г.В.	214	Рыбин А.В.	56
Балашов Ю.А.	27	Костенко Н.В.	83	Савельева В.Б.	23
Бараш И.Г.	117	Костровицкий С.И.	86, 90	Сальникова Е.Б.	117
Белоусова Е.А.	186	Котов А.Б.	117	Сандимиров И.В.	227
Беляцкий Б.В.	225, 245	Крук Н.Н.	94	Сандимирова Г.П.	220, 224
Бузлукова Л.В.	186	Кудряшов Н.М.	164	Сасим С.А.	218, 241
Бусько А.Е.	275	Кузнецов А.Б.	214	Скублов С.Г.	237
Бурмакина Г.Н.	30	Кузнецова А.И.	258, 272	Смирнова Е.В.	198, 272
Бычкова Я.В.	102, 106	Кузнецова Л.Г.	98	Соловьева Л.В.	86
Валуи Г.А.	203	Куликов В.С.	102, 106	Сорокин А.А.	164
Васильева И.Е.	250, 264	Куликова В.В.	102, 106	Сотникова И.А.	166
Вахрушева Н.В.	4	Куликова К.В.	110	Спиридонов А.М.	218
Веливецкая Т.А.	206, 210, 227	Куриленко А.В.	220	Степанов В. Б.	40
Верниковская А.Е.	33	Кустов М.С.	264	Степанов И.С.	264
Веялко И.В.	33	Куш Л.С.	113	Суворова Л.Ф.	90, 132
Владимирова Т.А.	218	Ларионов А.Н.	51	Сухов А.Н.	245
Волкова Е.В.	170	Ласточкин Е.И.	161	Сырицо Л.Ф.	170
Волынец А.О.	35, 38	Левицкий В.И.	117, 121, 210,	Терехов Е.Н.	174
Воронцов А.А.	8, 125		214	Тимко Е.Ю.	79
Высоцкий С.В.	206, 210	Левицкий И.В.	117, 121, 214	Толмачева Л.В.	132
Гвоздев В.И.	94	Ложкин В.И.	198	Травин А.В.	241
Гельдмахер Й.	235	Лохов И.К.	220	Турченко Т.Л.	214
Генералова Л.В.	40	Лыхин Д.А.	125	Удортатина О.В.	110
Герасимов Н.С.	143, 218	Макагон В.М.	60, 121, 128	Феоктистова Л.П.	264
Голозубов В.В.	94	Макрыгина В.А.	12, 132	Финкельштейн А.Л.	264
Голубкова А.Б.	147	Мальковец В.Г.	186	Ханчук А.И.	227
Гордиенко И. В.	44	Мартынова М.Ю.	136	Харинский А.В.	264
Горлачева Н.В.	12	Медведев А. Я.	44, 139	Хейдольф К.	235
Горохов И.М.	214	Мелекесцев И.В.	56	Хлестунова А.Г.	206
Горячев Н.А.	47	Мельник Н.А.	106	Хромов А.А.	30
Гребенщикова В.И.	143	Меньшиков В.И.	261	Чашин А.А.	154
Гриффин В.Л.	186	Мерфи Д.Т.	235	Чубаров В.М.	268
Гусев Н.И.	51	Мицук В.В.	227	Чуканова В.С.	218, 241
Дегтерев А.В.	56	Москаленко Е.Ю.	94, 203	Чумакова Н.Л.	272
Демонтерова Е.И.	154, 182	Мысовская И.Н.	198	Цыганков А.А.	30, 178
Денисова Ю.В.	217	Недосекова И.Л.	225	Цыпукова С.С.	154, 182
Дорошкевич А.Г.	161	Нечаев В.П.	210	Шабанова Е.В.	264, 275
Дриль С.И.	218, 220, 224,	Никифоров А.В.	125	Шарыгин В.В.	225
	241	Носков Д.А.	143	Шацкий В.С.	64, 186
Дубинина Е.О.	214, 231	Носова А.А.	147	Шкодзинский В.С.	190
Ефремов С.В.	224	О'Рейли С.И.	186	Шуйский А.С.	110
Забанов Ю.А.	275	Одареева Л.Н.	272	Щербаков В.Д.	154
Загорная Н.Ю.	94	Округин А.С.	206	Щербаков Ю.Д.	154, 194
Загорский В.Е.	60, 128	Олейников О.Б.	151	Щербакова Т.Ф.	174
Зарубина О.В.	258, 272	Орсоев Д.А.	20, 1	Эсенкулова С.А.	86
Захваев С.Г.	249	Павлова Л.А.	154	Яковенко В.В.	210
Зедгенизов Д.А.	64	Павлушин А.Д.	151	Яковлев Д.А.	86, 90
Зинчук Н.Н.	67, 70	Пашенко В. Г.	40	Gunicheva T.N.	254
Зорина Л.Д.	231	Перепелов А.Б.	154, 182, 194	Одгэрэл Д.	16
Иванова Г.Н.	264	Перетяжко И.С.	157	Kronz A.	35
Игнатъев А.В.	206, 210, 227	Плечов П.Ю.	154	Przybilla Rh.	38
Избродин И.А.	161	Полин В.Ф.	227	Woerner G.	35, 38
Икконен П.В.	106	Пономарев Г.	35		
Иконникова Т.А.	231	Пройдакова О.А.	261		

СОДЕРЖАНИЕ

- МАГМАТИЗМ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК И МАНТИЙНО-КОРОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИХ ФОРМИРОВАНИИ. СВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ С ЭВОЛЮЦИЕЙ МАГМАТИЗМА, МЕТАМОРФИЗМА И МЕТАСОМАТОЗА

<i>Алимов В.Ю., Вахрушева Н.В.</i> Спектры РЗЭ как индикатор типа и интенсивности деформаций (на примере хромитоносных альпинотипных ультрамафитов)	4
<i>Андрющенко С.В., Воронцов А.А.</i> Мезозойские-раннекайнозойские рифтогенные базальты Удинской и Зазинской впадин (Западное Забайкалье)	8
<i>Антипин В.С., Макрыгина В.А., Горлачева Н.В.</i> Раннепалеозойский коллизионный магматизм Прибайкалья (Хамар-Дабан, Ольхон): геохимическая типизация гранитоидов, связь с процессами метаморфизма и источники магм.	12
<i>Антипин В.С., Одгэрэл Д.</i> Синхронное формирование известково-щелочных гранитов и щелочных сиенитов в мезозойских многофазных интрузиях и особенности их геохимической эволюции (Монголия, Забайкалье)	16
<i>Бадмацыренова Р.А., Орсов Д.А.</i> Условия формирования и особенности состава Шильдырхейского и Хоштогольского расслоенных массивов, Западное Забайкалье	20
<i>Базарова Е.П., Савельева В.Б.</i> Минералогия и геохимия кварц-турмалиновых шпиров в гранитах Приморского комплекса (Западное Прибайкалье)	23
<i>Балашов Ю.А.</i> Влияние летучести кислорода на интенсивность рудогенеза и развитие биосферы в переходной зоне между мантийными и коровыми системами литосферы	27
<i>Бурмакина Г.Н., Цыганков А.А., Хромов А.А.</i> Меланократовые включения в позднепалеозойских гранитоидах Западного Забайкалья	30
<i>Веялко И.В., Верниковская А.Е.</i> Геохимия Fe-Ti оксидных минералов лейкогранитов А-типа Стрелковского массива, Енисейский кряж	33
<i>Вольнец А.О., Woerner G., Kronz A., Пономарев Г.</i> Условия кристаллизации расплавов миоцен-четвертичных вулканических пород Срединного хребта Камчатки по минералогическим данным	35
<i>Вольнец А.О., Woerner G., Przybilla Rh.</i> Изотопный состав кислорода в миоцен-четвертичных вулканических породах Срединного хребта Камчатки и состав источников магм	38
<i>Генералова Л.В., Пащенко В. Г., Степанов В. Б.</i> Петрохимические особенности тростянецких вулкаников (Украинские Карпаты)	40
<i>Гордиенко И. В., Медведев А. Я., Бадмацыренова Р. А.</i> Геохимические и геодинамические особенности палеозойских базитовых и ультрабазит-базитовых комплексов Западно-Хэнтэйского и Яблоново-Малханского регионов (Северная Монголия, Центральное Забайкалье)	44
<i>Горячев Н.А.</i> Благоприятнометалльный рудогенез и мантийно-коровое взаимодействие	47
<i>Гусев Н.И., Ларионов А.Н.</i> Неорархейские санукиитоиды Анабарского щита	51
<i>Дегтерев А.В., Рыбин А.В., Мелекесцев И.В., Разжиганова Н.Г.</i> Геохимия продуктов голоценовых извержений вулкана Пик Сарычева (остров Матуа, Центральные Курильские острова)	56
<i>Загорский В.Е., Макагон В.М.</i> Проблема связи пегматитов с гранитами и типы гранитно-пегматитовых систем	60
<i>Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Каги Х.</i> Особенности состава и эволюция среды образования алмазов ультраглубинного происхождения (месторождение Сао-Луис, Бразилия)	64
<i>Зинчук Н.Н.</i> О минералого-геохимических особенностях кимберлитовых диатрем и связанных с ними даек	67

<i>Зинчук Н.Н.</i> Об особенностях комплексного исследования некоторых железосодержащих минералов кимберлитов	70
<i>Козлов В.Д.</i> Геохимия и генетические источники рудоносных гранитов редкометалльных провинций	75
<i>Коноваленко С. И., Тимко Е.Ю.</i> Пространственная зональность редкометалльных пегматитовых полей Монголии	79
<i>Костенко Н.В.</i> Геохимическая систематизация гранитоидов Украинского щита	83
<i>Костровицкий С.И., Соловьева Л.В., Яковлев Д.А., Калашиникова Т.В., Эсенкулова С.А.</i> Астеносферный и литосферный источники кимберлитового вулканизма	86
<i>Костровицкий С.И., Яковлев Д.А., Суворова Л.Ф.</i> Эволюция состава пикроильменита из кимберлитовых трубок Якутия	90
<i>Крук Н.Н., Голозубов В.В., Гвоздев В.И., Ковач В.П., Загорная Н.Ю., Москаленко Е.Ю.</i> Раннемеловой гранитоидный магматизм Сихотэ-Алиня: геохимические характеристики и источники расплавов	94
<i>Кузнецова Л.Г.</i> Петрогеохимические особенности раннепалеозойских гранитов Кыстарысского комплекса и ассоциированных с ними редкометалльных сподуменовых пегматитов (Республика Тыва, юго-восточная часть Сангиленского нагорья)	98
<i>Куликов В.С., Куликова В.В., Бычкова Я.В.</i> Эволюционные ряды и классификация ультраосновных-основных высокомагнезиальных вулканитов нормальной щелочности	102
<i>Куликова В.В., Куликов В.С., Бычкова Я.В., Икконен П.В., Мельник Н.А.</i> Минералы ниобия в аляскитах и мусковит-редкометалльных пегматитах Водлозерского блока (ЮВ Фенноскандия)	106
<i>Куликова К.В., Удоратина О.В., Шуйский А.С.</i> Гранитоиды Полярноуральского комплекса: состав и геотектоническая позиция	110
<i>Куц Л.В.</i> Метасоматиты по вулканитам Северо-Байкальского вулcano-плутонического пояса (СБВП)	113
<i>Левицкий В.И., Котов А.Б., Резницкий Л.З., Левицкий И.В., Сальникова Е.Б., Бараин И.Г., Анисимова И.В.</i> Вещественные особенности, механизмы образования и эволюция раннедокембрийских гранитоидов при становлении континентальной коры юга Северо-Азиатского кратона	117
<i>Левицкий В.И., Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Левицкий И.В., Ковач В.П., Макагон В.М.</i> Святоноситы Восточной Сибири – продукты корово-мантийного взаимодействия	121
<i>Льхин Д.А., Воронцов А.А., Никифоров А.В.</i> Новые данные о возрасте пострудного магматизма на Ермаковском месторождении	125
<i>Макагон В.М., Загорский В.Е.</i> Особенности геохимической специализации сподуменовых пегматитов Восточно-Саянского пояса.	128
<i>Макрыгина В.А. Суворова Л.Ф., Толмачева Л.В.</i> Метаморфическая дифференциация, метасоматоз, частичное плавление – начальные этапы формирования гранитоидов в метаморфических поясах (Прибайкальский метаморфический пояс)	132
<i>Мартынова М.Ю.</i> Вопросы эволюции плейстоцен-голоценовых лав вулканического центра Уксичан (Срединный хребет Камчатки)	136
<i>Медведев А.Я.</i> Элементы платиновой группы в базальтах Западной Сибири	139
<i>Носков Д.А., Герасимов Н.С., Гребенищикова В.И.</i> Проблема интерпретации роли раннепалеозойского магматического этапа в становлении Ангаро-Витимского батолита	143
<i>Носова А.А., Голубкова А.Б.</i> Формирование мегакристовой минеральной ассоциации в кимберлитах: магматические низкохромистые и метасоматические высокохромистые мегакристы из трубки Гриба, Архангельская провинция	147

<i>Павлушин А.Д., Олейников О.Б.</i> О первой находке таусонита в ассоциации с алмазом	151
<i>Перепелов А.Б., Чащин А.А., Павлова Л.А., Цыпукова С.С., Демонтерова Е.И., Плечов П.Ю., Щербаков В.Д., Ильина Н.Н., Щербаков Ю.Д.</i> Адакитовый, Mg# андезитовый и NEB магматизм деструктивных границ литосферных плит (Центральная Камчатская депрессия)	154
<i>Перетяжко И.С.</i> Флюидные среды разных типов при кристаллизации гранитоидных пород	157
<i>Рипп Г.С., Избродин И.А., Ласточкин Е.И., Дорошкевич А.Г., Рампилов М.О.</i> Происхождение и источники вещества магматических пород габбро-сиенит-гранитной серии Ошурковского плутона	161
<i>Сорокин А.А., Кудряшов Н.М.</i> Раннемезозойский гранитоидный и риолитовый магматизм Буреинского террейна Центрально-Азиатского складчатого пояса: возраст и геодинамическая позиция	164
<i>Сотникова И.А.</i> Геохимия и минералогия щелочных пород Бурпалинского массива (Сев. Прибайкалье)	166
<i>Сырицо Л.Ф., Абушкевич В.С., Баданина Е.В., Волкова Е.В.</i> Рудообразующий потенциал редкометалльных плюмазитовых гранитов: вольфрам	170
<i>Терехов Е.Н., Щербакова Т.Ф.</i> Геохимия и генезис «высокоглиноземистых» метаморфических пород восточной части Балтийского щита	174
<i>Цыганков А.А.</i> Позднепалеозойские гранитоиды Западного Забайкалья: последовательность формирования, источники магм, геодинамика.	178
<i>Цыпукова С.С., Перепелов А.Б., Демонтерова Е.И.</i> Неогеновые вулканические плато Агуйтын-Нуру, Хэвэн и Тумусун юго-западного фланга Байкальской рифтовой зоны.	182
<i>Шацкий В.С., Мальковец В.Г., Бузлукова Л.В., Белоусова Е.А., Гриффин В.Л., О'Рейли С.И.</i> Геохимические особенности и возраст нижней коры Якутской алмазоносной провинции	186
<i>Шкодзинский В.С.</i> Происхождение кислых магм (модель горячей гетерогенной аккреции Земли)	190
<i>Щербаков Ю.Д., Карманов Н.С., Перепелов А.Б.</i> Геохимия, минералогия и первые данные по редкоземельным силикатам щелочных трахитов Срединного хребта Камчатки	194
<i>Смирнова Е.В., Ложкин В.И., Мысовская И.Н.</i> Оптимизация условий измерения масс-спектрометрического с индуктивно-связанной плазмой аналитического сигнала при использовании прибора с магнитным сектором высокого разрешения: определение примесных элементов в геологических пробах	198
<ul style="list-style-type: none"> • ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ, ГЕОХРОНОЛОГИЯ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ПРИЛОЖЕНИИ К ПРОЦЕССАМ МАНТИЙНО-КОРОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЕЩЕСТВА И РУДОГЕНЕЗА 	
<i>Валуш Г.А., Москаленко Е.Ю.</i> Nd-Sr-O изотопия мел-палеогеновых гранитоидов Приморья	203
<i>Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Хлестунова А.Г., Веливецкая Т.А., Округин А.С.</i> Изотопия кислорода благородных опалов	206
<i>Высоцкий С.В., Игнатъев А.В., Левицкий В.И., Нечаев В.П., Веливецкая Т.А., Яковенко В.В.</i> Геохимия стабильных изотопов корундоносных образований Северной Карелии	210
<i>Горохов И.М., Дубинина Е.О., Кузнецов А.Б., Левицкий В.И., Константинова Г.В., Турченко Т.Л., Романов А.А., Левицкий И.В.</i> Изотопный состав стронция, углерода и кислорода в магнетитовых и доломитовых мраморах северной части Онотского зеленокаменного пояса (Юго-Восточное Присяянье)	214
<i>Денисова Ю.В.</i> Проблемы изотопного датирования	217
<i>Дриль С.И., Герасимов Н.С., Сасим С.А., Владимирова Т.А., Спиридонов А.М., Ильина Н.Н., Чуканова В.С.</i> Изотопная эволюция Pb некоторых модельных золоторудных и полиметаллических месторождений Монголо-Охотского складчатого пояса.	218

<i>Дриль С.И., Лохов И.К., Куриленко А.В., Сандимирова Г.П.</i> Sr-Nd изотопно-геохимическая характеристика и U-Pb геохронология пород островодужных комплексов Монголо-Охотского складчатого пояса.	220
<i>Ефремов С.В., Дриль С.И., Сандимирова Г.П.</i> Изотопно-геохимическая систематика и источники вещества раннепалеозойских адацитов и NEB базитов хребта Мунку-Сардык (Восточный Саян).	224
<i>Недосекова И.Л., Беляцкий Б.В., Шарыгин В.В.</i> Геохимия изотопов (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb, Lu-Hf) и геохронология ильмено-вишневогорского щелочно-карбонатитового комплекса (Урал, Россия)	225
<i>Полин В.Ф., Мицук В.В., Ханчук А.И., Сандимиров И.В., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А.</i> Изотопно-геохимические характеристики и глубинные источники полиформационного магматизма Кеткапско-Юнской магматической провинции Алданского щита	227
<i>Прокофьев В.Ю., Дубинина Е.О., Зорина Л.Д., Авдеенко А.С., Иконникова Т.А.</i> Изотопная зональность Дарасунской золоторудной флюидно-магматической системы	231
<i>Романова И.В., Мерфи Д.Т., Хейдольф К., Гельдмахер Й.</i> Sr, Nd, Hf, Pb изотопная характеристика базальтов поднятия Шатского (Северо-Западная часть Тихоокеанской плиты) и U-Pb датирование их гидротермальных изменений	235
<i>Скублов С.Г.</i> Общие закономерности состава цирконов из эклогитов по редким и редкоземельным элементам	237
<i>Сасим С.А., Дриль С.И., Травин А.В., Чуканова В.С., Ильина Н.Н., Семенова Ю.В.</i> Изотопно-геохимическая систематика и геохронология пород шошонит-латитовой серии Александрово-Заводской впадины Юго-Восточного Забайкалья.	241
<i>Сухов А.Н., Беляцкий Б.В.</i> Изотопы Nd, Sr и Pb в верхнемеловых вулканитах Олоторского террейна (Южная часть Корякского нагорья).	245
<i>Захаев С.Г.</i> Современный рентгеновский анализ в геологии ООО «Брукер»	249
<i>Васильева И.Е.</i> Традиции и перспективы развития атомно-эмиссионной спектрометрии для геоанализа в ИГХ СО РАН.	250
<i>Gunicheva T.N.</i> Nondestructive X-ray fluorescence (xrf) analysis of soils, friable and marine sediments.	254
<i>Кузнецова А.И., Зарубина О.В.</i> Участие аналитических подразделений Института геохимии СО РАН в международной программе тестирования геоаналитических лабораторий-GeoPT	258
<i>Пройдакова О.А., Меньшиков В.И.</i> Использование методов атомной абсорбции, атомной эмиссии в пламени и молекулярной спектрофотометрии при анализе природных объектов	261
<i>Степанов И.С., Кожевников Н.О., Харинский А.В., Кустов М.С., Иванова Г.Н., Финкельштейн А.Л., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Феоктистова Л.П.</i> Вещественные характеристики шлаков и огнеупоров древнего железоделательного производства в Прибайкалье	264
<i>Чубаров В.М.</i> Рентгенофлуоресцентное определение валентного состояния марганца в железомарганцевых конкрециях	268
<i>Чумакова Н.Л., Смирнова Е.В., Кузнецова А.И., Одареева Л.Н., Зарубина О.В.</i> Современные методики атомно-эмиссионного спектрального анализа природных сред	272
<i>Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Забанов Ю.А.</i> Комплексование методик атомно-эмиссионной спектрометрии при анализе сопряжённых сред «порода–почва–вода–растение»	275



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

Материалы совещания

ТОМ 3

Иркутск
2012

**Российская Академия Наук
Сибирское отделение РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
Российский Фонд Фундаментальных Исследований**

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

Материалы Всероссийского совещания
(с участием иностранных ученых),
посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В.Тausона

22-26 октября 2012 г.

г. Иркутск

ТОМ 3

- **ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАГЕНИЯ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ГИС-ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ И ОЦЕНКЕ РУДНЫХ РАЙОНОВ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ.**
- **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.**

Иркутск
2012

УДК 550.4:550.42

Современные проблемы геохимии: Материалы Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых. – Иркутск: Издательство Института географии им. В.Б.Сочавы СО РАН, 2012. – В 3-х томах. – Т. 3. – 297 с.

В книгах представлены труды Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых), посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В.Таусона. Организатором совещания является Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН. В работах участников совещания представлены результаты исследований по приоритетным направлениям научных исследований РАН и СО РАН в области Наук о Земле, по инициативным проектам Российского Фонда Фундаментальных Исследований, других российских и международных научных фондов, по Федеральным Целевым Программам, Ведущим Научным Школам, Интеграционным проектам РАН и СО РАН. В трудах совещания нашли отражение итоги новейших геохимических исследований ученых из ряда стран СНГ.

Содержание 3 томов материалов соответствует тематике научных сессий конференции:

Том 1.

- Геодинамика, тектоника и плюмовый магматизм.
- Геохимические исследования окружающей среды и палеоклиматических изменений. Биогеохимия природных процессов.

Том 2.

- Магматизм различных геодинамических обстановок и мантийно-коровые процессы при их формировании. Связь процессов рудообразования с эволюцией магматизма, метаморфизма и метасоматоза.
- Геохимия изотопов, геохронология и аналитические методы в приложении к процессам мантийно-корового взаимодействия вещества и рудогенеза.

Том 3.

- Геохимия и минерогения рудно-магматических систем, геохимические методы поисков. Моделирование и ГИС-технологии при изучении и оценке рудных районов и месторождений.
- Экспериментальное и физико-химическое моделирование геохимических и технологических процессов.

Председатель Оргкомитета совещания:
академик РАН Михаил Иванович Кузьмин

Зам. председателя совещания:
*чл.-корр. РАН Шацкий Владислав Станиславович
д.г.-м.н. Спиридонов Александр Михайлович*

Ученый секретарь совещания:
к.х.н. Пархоменко Ирина Юльевна

Ответственный редактор материалов совещания:
к.г.-м.н. Зорина Лидия Дмитриевна

Проведение совещания и издание материалов совещания поддержано РФФИ
(грант № 12-05-06092-г)

Спонсоры совещания ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и ООО «Брукер»

Утверждено к печати Ученым советом ИГХ СО РАН.

ISBN
ISBN

(Том 3)
© ИГХ СО РАН, 2012

**ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАГЕНИЯ РУДНО-
МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ,
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ.
МОДЕЛИРОВАНИЕ И
ГИС-ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ И
ОЦЕНКЕ РУДНЫХ РАЙОНОВ И
МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ БАЗЫ ДАННЫХ ПЛОЩАДИ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ

Алмаз Я.А., Кузнецова Л.Г., Спиридонов А.М.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

В условиях развития современной геологии, оперирующей огромными объемами эмпирических данных, многие страны пришли к необходимости активного использования в этой деятельности геоинформационных систем, способных вместить разнородную информацию различной наполненности, переработать и оценить данные. Современные базы данных (БД) являются основой многочисленных информационных систем. Информация, накопленная в них, является чрезвычайно ценным материалом, и в настоящий момент широко распространяются методы обработки БД с позиции извлечения из них новых знаний, методов, которые связаны с обобщением и различными дополнительными способами обработки данных. Базы данных в этой концепции выступают еще и как хранилища информации. Наиболее значимым становится так называемый интеллектуальный анализ данных, что относится к вопросам анализа и прогнозирования проделанной исследовательской деятельности. Здесь интерес представляет интеграция методов интеллектуального анализа данных с технологией оперативной аналитической обработки данных, используя многомерное представление агрегированных геоданных для быстрого доступа к важной информации и дальнейшего ее анализа.

Актуальность разработки информационно-аналитической БД заключается в предоставлении программного продукта для управления имеющейся базы геоданных, что позволит осуществлять легкий поиск любой специализированной информации (геологическое положение, химический состав, петрография и т.д.), а так же ряд операций по ее анализу. Информационная система позволит автоматически заносить вводимые пользователем данные в таблицы БД, изменять структуру таблиц (добавление/удаление записей) и ускорит просмотр записей, графиков, картографической информации, а также имеющихся в наличии описаний по объекту с учётом проделанной работы. При использовании информационной системы значительно снизится трудоёмкость ведения БД по исследуемым объектам. Предлагаемое к внедрению программное обеспечение должно обеспечить автоматизацию функций специалистов института, исполняющих свои полномочия в соответствии с требованиями нормативных правовых актов, регулирующих деятельность ИГХ СО РАН.

На первом этапе работ по проекту была поставлена конкретная задача – создать модуль автоматизированной информационно-справочной базы данных (АИС БД) на примере площади редкометалльного рудопроявления Мунгутуйн Цааган Дурулж (МЦД), отражающую в себе результаты нашего геохимического изучения магматических, метаморфических, осадочных горных пород и рудных образований, а также сведения предыдущих исследователей. В первую очередь, для решения поставленной задачи был проведен анализ процесса получения, хранения, обработки данных подразделения, а также имеющиеся ресурсы вычислительной сети Института. Целью работы является разработка проекта, который позволит обеспечить повышение качества работы в подразделениях и сократить время получения информации, требуемой для поиска геоданных и их обработки в ГИС системах. Один из важных аспектов – это удобное распределение ресурсов и редактирование данных с внесением в системный журнал для проведения статистических работ и дальнейшего улучшения производства, что даст экономическую эффективность. Информационную модель построили в результате исследования, оптимизации процессов, структуры информационного обеспечения, постановки и определения объекта автоматизации.

Предметом исследования явились данные, полученные в полевой период экспедиционных работ на территории Центральной Монголии на площади редкометалльного

проявления Мунгутийн Цааган Дурулж (МЦД), залицензированной Компанией «Литий Майнинг». Структурно-геологически площадь проявления Li-F гранитоидов МЦД принадлежит Идермегскому террейну пассивной континентальной окраины [Badarch и др., 2002], обрамляющему с юго-востока кратонный террейн Ерендаваа. В легенде геодинамической карты Северо-Восточной Азии оба террейна являются составными частями Аргунского супертеррейна [Парфенов и др., 1999], или микроконтинента Амурия [Зоненшайн и др., 1990], причленившегося к окраине Сибирского палеоконтинента на рубеже позднего палеозоя-раннего мезозоя в результате закрытия Монголо-Охотского палеоокеанического бассейна [Парфенов и др., 2003]. Рассматриваемая территория Li-F редкометалльного проявления МЦД является частью внутриконтинентального орогенного пояса. В его строении принимают участие, главным образом, осадочные породы – известняки, интродуцированные порфиroidные биотитовые граниты, гранодиориты, дайки габбро, диориты и редкометалльные граниты. За пределами рудного участка в радиусе 2 км отмечаются выходы щелочных гранитов, сиенитов и трахидацитов. Жильные тела Li-F редкометалльных гранитоидов МЦД сконцентрированы на площади около 0.5 км и пространственно приурочены к небольшим овальным выходам порфиroidных биотитовых гранитов, прослеживающихся вдоль линейных зон разломов и представляющих гребнеподобные выступы залегающего на глубине массива. Связь выходов жил литиевослюдистых лейкогранитов с порфиroidными биотитовыми гранитами обусловлена их внедрением по субпараллельным разломам северо-западного простирания, трассирующим зоны контактов биотитовых гранитов с вмещающими мраморизованными известняками. Все жильные тела лейкогранитов имеют северо-восточное падение, их длина варьирует от 200 до 400 м, ширина от 1 до 5 м.

Принцип организации предметной области. Любая проба, хранящаяся в шкафу, имеет следующие параметры: автор, место, дата/год сбора, порода, ключевые слова, фракция, вес и т.д. Каждая проба может присутствовать в нескольких экземплярах, имея уникальный номер, также ведется картотека хозяина проб. О каждом хозяине заносятся следующие сведения: ФИО, подразделение, отдел, лаборатория, группа, звание, степень, адрес, телефон, e-mail. Каждому хозяину присваивается индивидуальный номер. В случае работы с пробой в каталоге остается карточка, в которой указана дата проделанной работы, дата предполагаемого возврата пробы (штуфа, шлифа и т.д.), анализа и индивидуальные примечания. При возврате проб во вкладыше отмечается срок возврата и результат.

Информационная база состоит из 2-х взаимосвязанных частей: немашинной (часть системы, воспринимаемая человеком без ЭВМ – документы, акты, полевые дневники, шлифы, анализы, устная информация) и внутримашинной (содержится на машинных носителях и состоит из файлов). Техническое обеспечение – компьютеры, средства коммуникации и оргтехника.

Была рассмотрена существующая информационная инфраструктура, для того, чтобы, не меняя ее кардинально и внося необходимые дополнения, приспособить для целей создания БД по геологическим и геохимическим материалам рудопроявления Мунгутийн Цааган Дурулж (Центральная Монголия). Первичные материалы были сгруппированы в единую БД, состоящую из общего списка отобранных при полевых работах проб с их координатами на местности и привязанных к этому списку таблиц со специализированными данными. В рамках работы была предложена структура цифровой геологической модели: информационный блок и аналитический блок. Информационный блок является основой для построения цифровой геологической модели и включает в себя фактографическую (общие, структурно-морфологические, вещественно-технологические и др. сведения), а также картографическую (топографическая основа, геологические карты, гипсометрические и подсчетные планы) информацию. Общая структура процесса создания геологической модели состоит из нескольких этапов: вначале ведется разработка структуры базы данных для хранения первичной информации по данным геологической разведки и далее идет наполнение базы информацией геологического опробования. После делается статистический

анализ первичных геологических данных, исправление ошибок, группировка данных, заверка базы, выявление закономерностей. Также желательно выделение и оконтуривание рудных и нерудных интервалов по стратиграфическому принципу. Делается уточнение интервалов по значениям бортового содержания (интерпретация геологических данных) и уточнение границ пространственного размещения пород с учетом тектонических нарушений. Затем каркасное моделирование месторождения (выделение рудных тел и пород сопутствующей вскрыши, моделирование пластов, аномалий, ловушек и пр.), моделирование содержания компонентов математическими методами и уточнение контуров распространения пород на месторождении по заданным кондициям. Аналитический блок отвечает за подготовку и первичную обработку геологической информации, за выполнение основных построений сеточной модели, реализуемой входящими геохимическими анализами и прогнозами, алгоритмом создания модели с использованием функции для построения геологических поверхностей и тел структурно-стратиграфического каркаса. Для внесения аналитических данных в общую базу вся информация должна быть унифицирована: введены ключевые обозначения аналитических блоков, упорядочена последовательность химических элементов, содержания химических элементов переведены в г/т. В отдельные таблицы сведена информация о времени, месте, виде аналитического метода, использованном приборе и чувствительности метода для всего ряда присутствующих химических элементов. И в результате к каждому проиндексированному блоку создать таблицы: результаты анализов геохимических проб массива, общая характеристика геохимической пробы массива, общая характеристика массива геохимических проб и т.д. Такую структурированную информацию станет возможным объединить и в территориальные блоки и при необходимости путем запросов ее можно вывести в виде таблиц. Предполагая что, разрабатываемая автоматизированная информационная система (АИС) будет работать с единообразной геоинформацией, то была сформулирована структура центральной БД, средства формирования записей в таблицы, оформление.

Общая концепция – это реализация информационной системы хранения и обработки информации геолого-геохимических изысканий. Результат проведенных исследований объекта автоматизации определил цель, задачи и принципы создания системы, требования к нормативному и организационному обеспечению системы и состав информационных систем и порядок их взаимодействия. Анализ предметной области позволил определить, какие данные будут содержаться в БД МЦД. По технологии обработки данных система будет являться распределенной, по способу доступа с локальным доступом, в дальнейшем с сетевым доступом. Выстроенная рациональная БД будет на основе платформы PostgreSQL. По степени универсальности информационно-справочная система ориентирована на определенную предметную область и создается для использования в конкретном случае.

Основные задачи для решения поставленной цели: разработать АИС для обработки и обеспечения удобного поиска нужной геоинформации о геообъектах, о проведенных работах на местности – площади редкометалльного рудопроявления Мунгутин Цаган Дурулж. Спроектировать и поддерживать целостность при реализации проекта (взаимосвязанность и координация АИС и её интеграционных решений). Хранимые потоки информации являются информационным обеспечением. Информация формируется в результате обработки данных. Техническое задание распространяется на разработку программы БД МЦД, предназначенной для сбора и хранения информации научно-исследовательских работ подразделения. Предполагается, что эта программа облегчит работу сотруднику ИГХ СО РАН, позволит получать необходимую информацию о месторождении: географические координаты, описание проб, произведенные анализы, картографическое изображение, специализированную литературу и т.д., обеспечит более быстрый поиск по установленным запросам.

Одним из важных результатов является разработка модели хранения геолого-геохимических данных по площади МЦД, имеющей гибкую структуру и учитывающей различие в подходе пользователей к системе: описание основных классов используемых в системе объектов (точки наблюдения, геологические тела, результаты геохимических

анализов и петрографического описания и т.д.), реализация связи между ними; внедрение средств распределения прав доступа к информации, поддерживающих многопользовательскую работу с данными; добавление инструментов экспорта и импорта данных из распространённых форматов для заполнения системы архивными данными, результатами полевых и камеральных работ; возможность сопровождения данных ссылками на публикации, добавление фотографий объектов исследований. База знаний при любом геолого-геохимическом исследовании, послойном моделировании, построении геологических карт существовала ранее в виде отчетов, описаний методик, используемых уравнений, критериев, алгоритмов. Компьютерная геолого-геохимическая модель и технология её создания даст дополнительные возможности, связанные с тем, что все составляющие модели, в том числе и база знаний, формируются и существуют в единой информационной и вычислительной среде и могут быть доступны на всех этапах работы с моделью. Особенностью БД является наличие в ней технологий и методик, а также последовательности построения модели интегрированной геолого-геохимической интерпретации. БД геологической модели представляется в виде двух разделов – технологических знаний и геохимических знаний. Технологические знания – это набор и последовательность операций геолога, использование которых приводит к построению данной модели, а также алгоритмы и запросы БД, алгоритмы обработки и интерпретации данных ГИС. Геохимические – это корректировки модели, которые геолог вносит или использует в ручном или полуавтоматическом режиме при построении этой модели.

Приведенный материал освещает постановочную задачу по разработке БД МЦД (сведения по исследованиям, пробы, штуфы, шайбы, шлифы, петрографическое и минералогическое описания, петрохимические и геохимические исследования, аналитические работы, картографическое отображение объектов) по материалам редкометалльного рудопроявления МЦД. В соответствии с заданием проекта после реализации всех этапов проектирования перед нами окажется система, которая, опираясь на постоянно пополняемые и расширяемые геохимические БД (фактографическая, картографическая и текстовая), будет давать возможность обрабатывать их с точки зрения геологического происхождения и географических координат, а также обеспечивать многовариантность обработки исходной информации и воспроизводимость результатов. В процессе построения модели формируется структурированная БД, которая обеспечивает высокую технологичность рабочего процесса на всех этапах моделирования и образует единую информационную среду для анализа полевых и аналитических данных. Фактически БД геохимической модели является центральным звеном всего процесса построения модуля. Исходные данные всегда имеют ограниченную достоверность и могут корректироваться на всех этапах построения модели, пополняя геологический банк данных.

Литература

Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. Тектоника литосферных плит территории СССР. Т. 1. – М.: Недра, 1990. – 328 с.

Парфенов Л.М., Попеко Л.И., Томуртого О. Проблемы тектоники Монголо-Охотского складчатого пояса // Тихоокеанская Геология. 1999. Т. 18. № 5. С. 24-43.

Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И., Бадарч Г., Беличенко В.Г., Булгатов А.Н., Дриль С.И., Кириллова Г.Л., Кузьмин М.И., Ноклеберг У., Прокопьев А.В., Тимофеев В.Ф., Томуртогоо О., Янь Х. Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2003. № 6. С. 7-41.

Badarch G., Cunningham W.D., Windley B.F. A new terrane subdivision for Mongolia: implications for the Phanerozoic crustal growth of Central Asia // Journal of Asian Earth Sciences. 2002. V. 21. P. 87-110.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАСОМАТИТАХ И РУДАХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ТОЛЩАХ ЗАПАДНОЙ КАЛБЫ

Ананьев Ю.С.

Томский политехнический университет, г. Томск, e-mail: AnanyevYS@ignd.tpu.ru

Редкоземельные элементы традиционно рассматриваются как геохимические индикаторы тех или иных магматических процессов. Однако для метасоматических и сопровождающих гидротермальнорудных ассоциаций в черносланцевых толщах информация о поведении редкоземельных элементов (РЗЭ) крайне ограничена.

Западно-Калбинская металлогеническая зона Зайсанской складчатой системы (Восточный Казахстан) вмещает 18 золоторудных полей, расположенных в поперечно-диагональных структурах II порядка одноименного складчато-рифтогенного пояса. Рудные поля объединяются в три структурно-морфологические группы: 1) рудные поля с жильно-кварцевым и штокверковыми типами руд в терригенных, вулканогенных и карбонатных толщах карбона, габбро-плагиигранитных массивах; 2) рудные поля, представленные минерализованными сульфидными зонами в углеродистых терригенных толщах карбона; 3) рудные поля комбинированного типа, включающие кварцевые жилы, штокверки, золото-пирит-арсенопиритовые залежи в различных терригенно-вулканогенных толщах и интрузивах [Коробейников, Масленников, 1994].

Редкоземельные элементы изучались в метасоматических и рудных образованиях Баладжальского, Кызыловского и Эпинского золоторудных полей черносланцевого типа.

Для Баладжальского рудного поля характерно развитие вкрапленного, прожилково-вкрапленного и жильного типы оруденения как в теле габброидного массива, так и в его экзоконтактной части в черносланцевой толще нижнего карбона [Ананьев, Коробейников, 2009].

Среди многочисленных золоторудных объектов Кызыловского рудного поля по величине разведанных запасов выделяется месторождение – Бакырчик, которое приурочено к системе сближенных субширотных разрывных нарушений, образующих Кызыловский надвиг. Полого падающая на север Кызыловская зона смятия разбита на отдельные блоки разрывами северо-западного и северо-восточного направлений, что создает мозаично-блоковое строение рудного поля [Антонов, 2010]. Основные рудные тела месторождения сложены прожилково-вкрапленными и вкрапленными золото-пирит-арсенопиритовыми ассоциациями в апочерносланцевых березитах.

В пределах рудного поля Эспе известно более 20 золотоносных кварцевых жил. Жилы имеют невыдержанную мощность и занимают секущее положение с вмещающими черносланцевыми породами молассовой формации среднего карбона.

В основу исследований положены данные, полученные методами масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой (ISP–MS) и инструментального нейтронно-активационного анализа. Аналитические исследования выполнялись в химико-аналитическом центре «Плазма» (аттестат аккредитации РОСС RU № 0001.516895 от 21.05.2008), г. Томск (ISP–MS); в лаборатории ядерно-геохимических исследований кафедры полезных ископаемых и геохимии редких элементов Томского политехнического университета.

Все формационные типы метасоматитов в черносланцевых толщах карбона проявились в пределах Баладжальского рудного поля и одноименного месторождения. Здесь получили распространение альбит-амфиболовые метадиориты магматического этапа, кварц-полевошпатовые автометасоматиты и поздние пропилиты и листвениты-березиты [Ананьев, 2010].

Все формационные типы метасоматических образований характеризуются преобладанием легких лантаноидов над тяжелыми (рис. 1). Аномалии церия в метасоматитах не выражены, что позволяет предполагать участие магматогенных флюидов в формировании

месторождения. В целом, тренды распределения РЗЭ в метасоматитах, унаследуют особенности распределения элементов в подвергшихся метасоматическим преобразованиям габбро кунушского комплекса. При этом, максимальные суммарные концентрации РЗЭ обнаруживают кварц-полевошпатовые автометасоматиты (221-242 г/т), а минимальные – березиты (88-78 г/т). Наблюдается закономерное снижение уровня концентраций РЗЭ от ранних щелочных кварц-полевошпатовых к поздним кислотным листовенитам-березитам, что указывает на низкую концентрацию РЗЭ во флюиде и определенную подвижность РЗЭ в гидротермальном процессе.

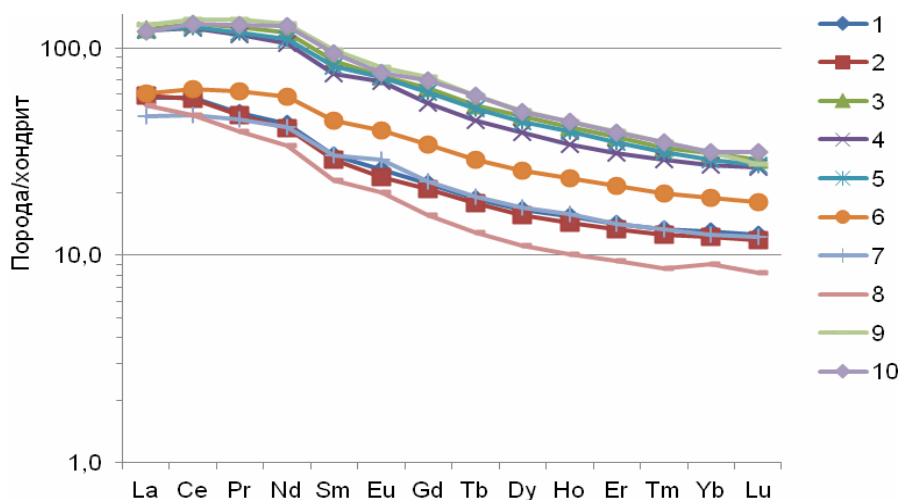


Рис. 1. Распределение редкоземельных элементов в апогаббровых метасоматитах. 1, 2 – альбит-амфиболовые метадiorиты; 3-5 – апогаббровые кварц-полевошпатовые метасоматиты. Метасоматические зоны: 3 – внешняя, 4 – промежуточная, 5 – внутренняя. 6 – апогаббровые пропилиты. 7 и 8 – апогаббровые березиты. Метасоматические зоны: 7 – промежуточная, 8 – внутренняя. 9 и 10 – неизмененное габбро

Европиевая аномалия у метасоматитов близка к 1, но закономерно меняется от 0,96-0,99 у ранних альбит-амфиболовых метадiorитов до 1,05-1,11 у поздних березитов, что свидетельствует о слабой относительной окисленности флюида на начальном этапе метасоматоза и его последующего незначительного относительного восстановления.

В пределах Кызыловского рудного поля изучено вертикальное распределение РЗЭ в верхней части 9 рудного тела месторождения Бакырчик. Пробы для аналитических исследований отбирались в подземных и поверхностных горных выработках и по керну буровых скважин. Вертикальный размах опробования составил около 120 м, по падению рудного тела более 250 м. Неизмененные алевропесчаники отбирались на поверхности на удалении 8-10 км от месторождения в блоках, не затронутых гидротермальными процессами.

Уровень концентраций РЗЭ в золотых рудах колеблется от 70 до 122 г/т, при этом максимально обогащенными оказываются руды верхних горизонтов. На всех горизонтах установлено преобладание легких лантаноидов над тяжелыми и промежуточными, а также промежуточных над тяжелыми. Европиевая аномалия на всех горизонтах слабо отрицательная. При этом ее величина увеличивается по восстанию рудного тела, что свидетельствует об относительном «окислении» металлоносного флюида за счет его взаимодействия с поровыми растворами вмещающих пород. Цериевая аномалия относительно слабо положительная.

Нормирование содержания РЗЭ на эдукт позволяет выявлять участки относительного привноса/выноса элементов. Так, нормирование РЗЭ на неизмененные алевропесчаники показал (рис. 2) относительный вынос всех РЗЭ с горизонта +254 м, частичный вынос с горизонта + 288 м, и фиксацию всех элементов на верхнем горизонте +405 м.

Такая вертикальная дифференциация РЗЭ в рудном теле, вероятно, обусловлена гравитационным фактором, а невысокие различия в концентрациях лантаноидов на разных горизонтах, вероятно, указывают на значительный вертикальный размах процесса, сформировавшего рудные тела месторождения.

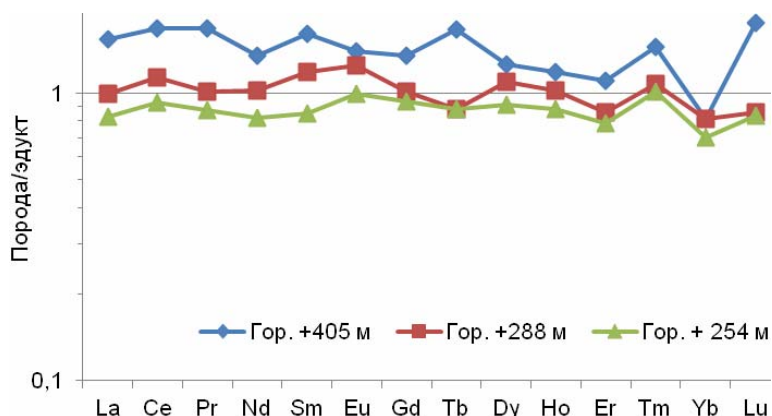


Рис. 2. Распределение РЗЭ в рудах месторождения Бакырчик. 9-ое рудное тело

В пределах рудного поля Эспе известны жильные месторождения золота. Изучено распределение РЗЭ в березитах, сопровождающих жилу Северную на трех горизонтах – +60, +180 и +240 м.

Изучение закономерностей латерального распределения РЗЭ в березитах показало, что их суммы лежат в пределах 41-63 г/т. При этом минимальные концентрации элементов обнаруживаются во фронтальной части метасоматической колонки, а максимальные – в тыловой, что свидетельствует о привносе РЗЭ в березиты в метасоматическом процессе. Также закономерно меняются и суммы легких, промежуточных и тяжелых лантаноидов – максимальные концентрации обнаруживаются в тыловой зоне, а минимальные – во фронтальной. Соотношение легких, промежуточных и тяжелых лантаноидов позволяет говорить о дифференциации РЗЭ в метасоматической колонке: доля легких лантаноидов максимальна во фронтальной части колонки, а тяжелых – в тыловой. Такое распределение РЗЭ мог обеспечить только калиевый метасоматоз [Балашов, 1976].

Суммы всех групп РЗЭ в березитах незначительно увеличиваются по восстанию жилы с 58 г/т на горизонте +60 м до 67 г/т на горизонте +240 м. При этом концентрации легких лантаноидов в березитах растут по восстанию жилы, содержания промежуточных и тяжелых обнаруживают тенденцию к незначительному снижению. Соотношение сумм легких, промежуточных и тяжелых РЗЭ в березитах увеличиваются по восстанию жилы, причем наиболее контрастно меняется соотношение легких и тяжелых лантаноидов. Нормирование лантаноидов на эдукт показало, что на всех горизонтах наблюдается их фиксация.

Березиты всех изученных месторождений обладают весьма близкими параметрами распределения, что, вероятно, обусловлено единой природой флюидов (рис. 3).

Другим свидетельством единой природы гидротермальных флюидов могут служить закономерности распределения некогерентных элементов. Так, закономерности распределения Y, Zr, La, Sm, Nb в березитах изученных объектов указывают на их единую природу. Распределение K и Rb соответствует главному магматическому тренду [Shaw, 1968], что вслед за [Бортников и др., 2007], можно считать косвенным подтверждением магматогенного происхождения флюидов.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Формирование всех типов метасоматитов на исследованных золоторудных месторождениях Западной Калбы (Восточный Казахстан) протекает с изменением концентраций редкоземельных элементов.

2. Выделенные типы метасоматитов характеризуются однотипным распределением РЗЭ. Однотипные закономерности распределения РЗЭ в березитах прожилково-вкрапленных и жильных месторождений указывают на их генетическое единство.

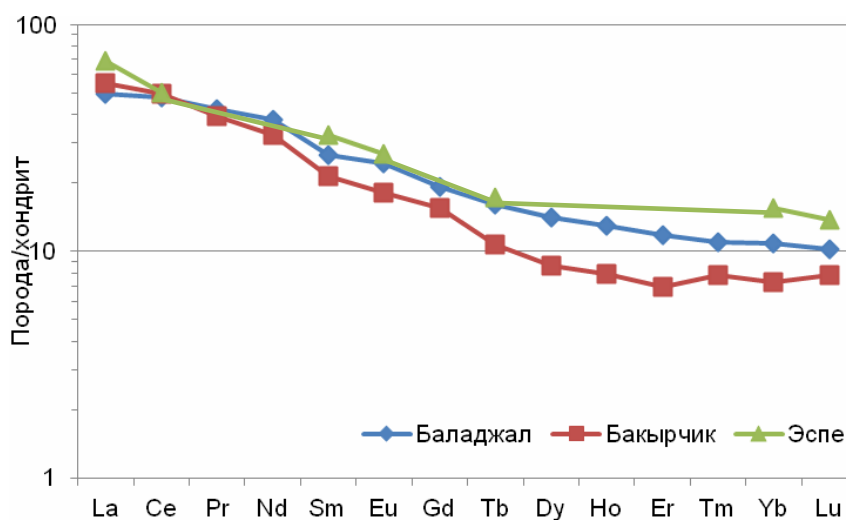


Рис. 3. Кривые распределения средних содержаний РЗЭ в березитах Баладжальского, Бакырчикского и Эспинского месторождений

3. На месторождениях выявлена вертикальная (осевая) зональность в распределении РЗЭ – доля легких лантаноидов максимальна в верхних частях рудных тел, а тяжелых – в нижних.

4. В березитах золоторудных месторождений Западной Калбы устанавливается три типа распределения лантаноидов: 1) вынос всех лантаноидов из габброидов на уровне формирования вкрапленных руд; 2) перераспределение в черносланцевых толщах на уровне прожилково-вкрапленных руд; 3) фиксация в черносланцевых толщах на уровне формирования жильных тел.

5. Березиты изученных золоторудных месторождений имеют единую природу. При этом предполагается магматогенный источник образовавших их флюидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-05-00115).

Литература

Ананьев Ю.С. Метасоматические процессы в черносланцевых толщах Западной Калбы // Разведка и охрана недр. 2010. № 11. С. 3-8.

Ананьев Ю.С., Коробейников А.Ф. Метасоматизм и благороднометалльное оруденение в черносланцевых толщах Западной Калбы. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 206 с.

Антонов Ю.А. О некоторых структурно-литологических факторах контроля золотого оруденения месторождения Большевик в Восточном Казахстане // Геология и охрана недр. 2010. Т. 35. № 2. С. 15-26.

Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1976. – 267 с.

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Бахарев А.Г. Состав и происхождение флюидов в гидротермальной системе Неждановского золоторудного месторождения (Саха-Якутия, Россия) // Геология рудных месторождений. 2007. Т.49. № 2. С. 99-145.

Коробейников А.Ф., Масленников В.В. Закономерности формирования и размещения месторождений благородных металлов в черносланцевых толщах Северо-Восточного Казахстана. – Томск: Изд-во ТГУ, 1994. – 337 с.

Shaw D.M. A review of K-Rb fractionation trends by covariance analysis // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1968. V. 32. № 6. P. 573-601.

ВАРИАТИВНОСТЬ СОСТАВА САМОРОДНОГО ЗОЛОТА КАК ОТРАЖЕНИЕ КонтРАСТНОСТИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А.

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, г.Якутск,
e-mail: g.s.anisimova@diamond.ysn.ru*

На некоторых золоторудных месторождениях наблюдаются резкие колебания пробности самородного золота и видового состава элементов-примесей в нем. Это во многом определяется тем, что отложение самородного золота происходит в течение нескольких минеральных стадий, что отражается также и на морфологических особенностях золота, его внутреннем строении. Состав и особенности проявления золотоносных ассоциаций определяют и основные характеристики самородного золота [Николаева, Яблокова, 2007]. Появление прецизионных методов анализа способствовало выявлению этого обстоятельства.

Детальные минераграфические и микрозондовые исследования самородного золота Восточной Якутии показывают, что вариации пробы самородного золота проявляются как в целом по месторождению, так и по отдельным рудным телам, точкам и в пределах одной золотины. Примерами таких месторождений в нашем регионе являются Бадран, Задержинское, Якутское, Вьюн и Широкинский узел (рис. 1).

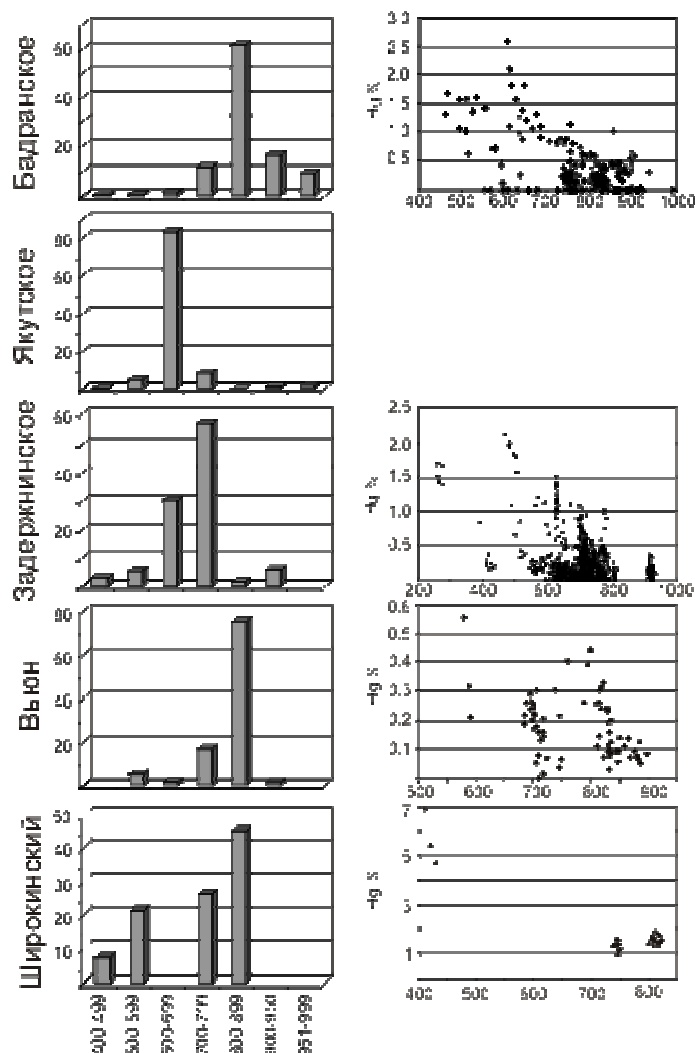


Рис. 1. Вариации пробности и ртутоносности самородного золота месторождений Восточной Якутии

На месторождении Бадран выявлен широкий диапазон колебания пробности (от 462 до 998 ‰) и преимущественное развитие умеренновысокопробного (800-899 ‰) золота, что можно увидеть на гистограмме распределения состава самородного золота по всему рудному полю (рис.1). При этом ранняя пирит-арсенопирит-кварцевая жильного выполнения и средняя халькопирит-галенит-альбит-доломит-кварцевая ассоциации в целом содержат золото одинаковой пробы, подавляющая часть значений которой лежит в пределах 800-899 ‰ [Анисимова и др., 2006]. Этим и объясняется преимущественное развитие самородного золота средней пробы. Наиболее высокопробным (900-998 ‰) золотом характеризуется бурнонит-серицит-сфалерит-тетраэдрит-кварцевая ассоциация, с которой также тесно связано самородное золото. Относительно низкопробное и низкопробное золото (< 700 ‰) присуще поздней акантит-фрейбергит-кварцевой ассоциации. С минеральными ассоциациями гипергенного этапа связано золото различной пробности, но с преимущественной концентрацией высокопробного (900-998 ‰). В пределах одной точки наблюдения колебания пробы самородного золота достигают 300 ‰. Неоднородность состава золота месторождения Бадран обусловлена относительно пониженным или повышенным содержанием Ag в краевых частях неправильных зерен, пятнообразным скоплением примесей в отдельных частях зерен, образованием прожилков, обогащенных Ag и Hg (рис. 2, А-В). Наличие фаз, различающихся по пробности, указывает на многократность и последовательность отложения самородного золота. Можно также предположить, что минералообразование происходило при нестабильных условиях, и на поздних стадиях процесса наблюдался привнос серебра. Типоморфными элементами-примесями ранней стадии являются As, Fe, Ni, средней – Cu, Pb, поздней бурнонит-серицит-сфалерит-тетраэдрит-кварцевая ассоциации – Sb, Bi, для золота акантит-фрейбергит-кварцевой ассоциации характерна примесь Hg.

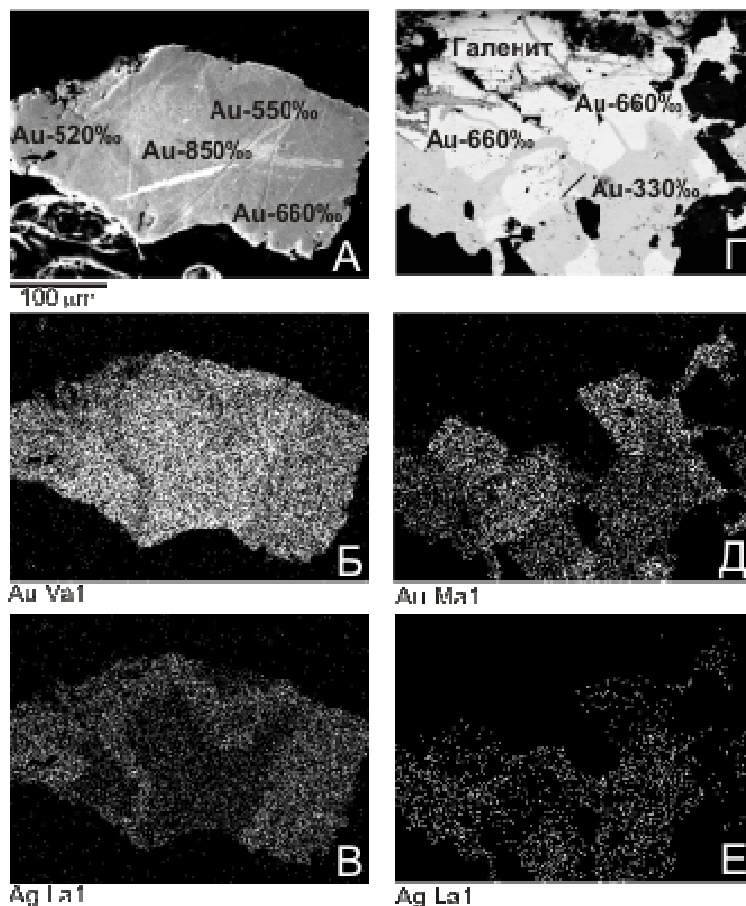


Рис. 2. Пятнистая структура неоднородного золота Бадранского (А-В) и Задержнинского месторождений (Г-Е).

Задержнинское месторождение характеризуется комплексной полихронной рудной минерализацией, в котором совмещено орогенное (мезотермальное) золото-кварцевое оруденение арсенопиритового (Au-As) и полиметаллического (Au-Pb-Zn) минеральных типов с эпитермальной Au-Ag-Te-Bi, Au-Ag-Te и Au-Ag минерализацией [Анисимова, Кондратьева, 2011]. Такая контрастная минерализация и определила резкие колебания (от 261 до 935‰) пробы самородного золота (рис. 1). Для раннего арсенопиритового типа присуще самородное золото от 700 до 935‰, но при этом высокопробные и среднепробные золотины занимают не более 10%, с рудами золото-полиметаллического типа, с золото-серебро-теллур-висмутовой и золото-серебро-теллуридной ассоциациями связано самородное золото пробностью 700-750‰, в золото-серебряных рудных комплексах появляется кюстелит и основная часть золота представлена электрумом, с ними встречаются сульфиды золота – айтенбогаардтит и петровскаит.

Нами выявлена пятнистая неоднородность состава в пределах одной золотины, при этом колебание пробности составляет 300-350‰. Наблюдается тесная взаимосвязь электрума, ассоциирующего с галенитом, арсенопиритом, и более позднего кюстелита в ассоциации с апатитом (рис. 2, Г-Е). Подобная неоднородность выявлена в золоте из руд месторождений и рудопроявлений Северо-Востока России, а также Амурской области [Горячева и др., 2010]. Структура пятнистой неоднородности является типоморфным признаком золота из рудных тел, пространственно связанных с интрузиями, с внедрением их пострудных фаз и может рассматриваться как следствие термометаморфизма. Возраст оруденения Задержнинского месторождения 123.5 ± 1.6 млн лет (Ar/Ar, серицит) близок к времени формирования крупных гранитоидных плутонов Южного Верхоянья. По М.К.Силичеву [1993] появление зернистых выделений апатита обусловлено метаморфизирующим воздействием пострудных штоков субщелочных гранитоидов на золоторудные жилы месторождения. Генетическая природа пятнистой структуры рассмотрена в работах В.Г.Моисеенко [1977], Р.А.Амосова, С.Л.Васина [1995] и интерпретируется ими как структура распада твердого раствора Au-Ag. Он происходит в результате воздействия высокой температуры на самородное золото и сопровождается гетерогенным зарождением новой фазы при относительно низкой температуре распада. Такой механизм, в отличие от гомогенного, характеризуется неравномерным распределением центров зарождения новой фазы.

Самородное золото ранних ассоциаций в виде примеси постоянно содержит Pb, реже Zn, Fe, Cu. В самородном золоте поздних ассоциаций появляется ртуть, при этом в кюстелите содержание ртути 1.41-1.70 %, в электруме – 1.58-2.13 %.

Месторождение Якутское расположено в экзоконтакте и апикальной части одноименного гранитного плутона. Золото тесно связано с пирит-арсенопиритовой, галенит-сфалеритовой и Ag-сульфоантимонитовой ассоциациями. Диапазон пробности золота очень широк – от 460 до 989‰. Основная часть золотин характеризуется пробностью 620-700‰, т.е. низкопробное. В золоте постоянно присутствуют примеси Pb, Fe, As, Cu. В целом, разный микросостав самородного золота отражает состав сосуществующих минеральных ассоциаций. В виде оторочки вокруг золотин найдены петровскаит [Некрасов и др., 1988] и AuAg-сульфоселенид [Самусиков и др., 2002].

На месторождении Вьюн промышленная золотоносность руд определяется Au-пирит-арсенопиритовым, Au-халькопирит-галенитовым и Au-блеклорудным парагенезисами [Анисимова, Протопопов, 2009]. Установлена широкая вариация состава самородного золота от электрума до высокопробного (рис. 1). Доминируют золотины со средней пробностью (800-899 ‰). Электрум отмечается спорадически и по трещинкам катаклаза проникает в пирит, иногда в тесном парагенезисе с халькопиритом и галенитом. Низкопробные (700-799 ‰) золотины обнаружены среди полосчатых и высокосульфидных прожилково-вкрапленных текстур руд. Мирмекитовые выделения низкопробного золота наблюдаются в пирите, ассоциирующем с арсенопиритом и галенитом. Среднепробные золотины, которые доминируют над всеми остальными, ассоциируют со всеми сульфидными, блеклыми рудами и

сульфосолями, встречаясь в различных типах руд. Во всех золотилах ртуть преобладает над медью. Ртуть по существу является постоянной типоморфной примесью. Максимальные концентрации ртути (до 0.6 %) присущи электруму, т.е. низкопробные золотины более ртутоносны.

Широкинский рудно-россыпной узел выделяется золото-мышьяково-свинцовым (Au-As-Pb), порфировым золото-медно-серебряным и эпитеpmальным типом с золото-серебряной (Au-Ag), золото-теллуридной (Au-Te) и теллуру-висмутовой (Te-Bi) ассоциацией минералов [Анисимова, Кондратьева, 2011]. Самородное золото раннего (Au-As-Pb) типа тонкодисперсное, с порфировым типом связано низкопробное золото (740-750 ‰) с примесью Cu до 1.03 % и Hg до 1.57 %, золото-теллуридная ассоциация характеризуется среднепробным золотом (802-820 ‰) с концентрацией Hg до 1.86 % и находится в тесном парагенезисе с сильванитом, гесситом. В рудах золото-серебряной ассоциации встречается электрум (пробность 540 ‰) в тесной ассоциации с гесситом и ртутистый (Hg – 6.9 %) электрум (пробность 400-430 ‰).

Таким образом, контрастная минерализация месторождений способствует широкому диапазону пробности самородного золота. В то же время на месторождениях доминирует пробность золота, парагенетически связанного с основной продуктивной минеральной ассоциацией. Вариации состава самородного золота в пределах месторождения указывают на многократное и последовательное отложение самородного золота в процессе минералообразования.

Работа выполнена в рамках Интеграционного партнерского проекта СО РАН № 48.

Литература

Амосов Р.А., Васин С.Л. Онтогенезис самородного золота России. – М.: ЦНИГРИ, 1995. – 151с.

Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А. Металлогения восточной окраины Сетте-Дабана // Геология, тектоника и металлогения Северо-Азиатского кратона. Материалы Всероссийской научной конференции. – Якутск: Издательско-полиграфический комплекс СВФУ, 2011. Т.II. С.14-19.

Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А. Новые данные по минеральному составу руд в типизации золотого оруденения Аллах-Юньской металлогенической зоны // Геология, тектоника и металлогения Северо-Азиатского кратона. Материалы Всероссийской научной конференции. – Якутск: Издательско-полиграфический комплекс СВФУ, 2011. Т.II. С.20-24.

Анисимова Г.С., Протопопов Р.И. Геологическое строение и вещественный состав руд нового золото-кварцевого месторождения Вьон // Руды и металлы. 2009. №5. С.59-69.

Анисимова Г.С., Серкебаева Е.С., Кондратьева Л.А. Самородное золото месторождения Бадран // Отечественная геология. 2006. С. 38-47.

Горячева Е.М., Савва Н.Е., Кальченко А.Э., Никитюк Н.Е. Типоморфизм самородного золота Агатовского месторождения//Матер. межд. конф. Самородное золото : типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований. – М.: ИГЕМ РАН, 2010. С.161-163.

Моисеенко В.Г. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. – М.: Наука, 1977. – 304с.

Некрасов И.Я., Самусиков В.П., Лескова Н.В. Первая находка сульфида AgAuS – аналога петровскаита // Доклады АН СССР.1988. Т. 33. №4. С. 944-947.

Николаева Л.А., Яблокова С.В. Типоморфные особенности самородного золота и их использование при геологоразведочных работах // Руды и металлы. 2007. С.41-57.

Самусиков В.П., Некрасов И.Я., Лескова Н.В. Золото-серебряный сульфоселенид (AuAg)₂(S,Se) из месторождения «Якутское» // ЗВМО. 2002. № 6. С. 61-64.

РОЛЬ ЖИВОЙ МАТЕРИИ В РУДООБРАЗОВАНИИ

Виниченко П. В.

*Байкальский филиал ФГУГП «Сосновгеология» «Урангео» МПР РФ, г.Иркутск,
e-mail: boklena@mail.ru*

В геологической литературе пока господствует концепция глубинного магматогенного и гидротермального образования рудных месторождений. Такое представление о рудообразовании давно используется как догма.

Я разработал альтернативную концепцию, опирающуюся на учение В. И. Вернадского о биосфере, – концепцию биогенного рудообразования. В ней доказывается, что почти все полезные ископаемые в земной коре образованы вблизи земной поверхности живой материей, в основном микроорганизмами.

На Земле присутствует живая материя. Она химически весьма активная (в миллиарды раз активнее косной материи), существует и работает у земной поверхности непрерывно на протяжении всей геологической истории. Наиболее активны микроорганизмы. Им присущи и специфические ферментные системы, и специфические биохимические реакции. Только микроорганизмы, мелкие животные и водоросли способны к взрывному размножению и накоплению органической массы. Например, одна диатомея (морской планктон) может, если не встретит к тому препятствий, в восемь дней дать массу материи, равную объёму нашей планеты, а в течение следующего часа удвоить эту массу [Вернадский, 1954]. Микроорганизмы живут и работают в любых природных условиях, в том числе экстремальных.

В.И. Вернадский [1954] считает, что живая материя является главной геологической силой, ни в какое сравнение с другими силами не входит. Живая материя способна преобразовывать земное вещество, приспособлявая его к своим потребностям. Она может производить даже трансмутацию химических элементов в наземных условиях, тогда, как для косной среды аналогичный процесс происходит только при высоком давлении и температуре.

При такой активности, непрерывности и продолжительности биогенных процессов, протекавших вблизи земной поверхности, не могло обойтись без биогенного преобразования земной коры на большие глубины и без образования полезных ископаемых.

В 50-х годах прошлого века были открыты месторождения урана в торфяниках и углистых песчаниках. Это, так называемые, «водородные» пластово-инфильтрационные месторождения, где рудообразование продолжается и в настоящее время, что позволило непосредственно наблюдать весь процесс образования урановых руд.

Уран накапливается на границе фронта окисленных песчаников.

В полностью окисленных песчаниках уран в незначительных количествах присутствует в пластовых водах в форме уранил-карбонатных соединений. По мере движения растворов к зоне рудообразования в пластовых водах появляются ураноорганические соединения, количество которых увеличивается, и в зоне рудообразования они составляют 80–100 % к общему количеству растворённого урана. Содержание урана в растворе также повышается. При этом микробиологами и мною было установлено участие микроорганизмов в этом процессе. В переходной зоне, где присутствует и углистый материал, и кислород в воде, бурно размножается аэробная микрофлора. Она резко повышает окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) в растворе (до +500-700 мВ), создаёт окислительный геохимический барьер, образует органические кислоты. При этом металлы входят в комплекс с органикой: образуются металлоорганические соединения. В связи с высокой растворимостью металлоорганических соединений их содержание повышается в растворе. Металлы накапливаются в растворах и мигрируют вместе с ними. Тем самым создаются богатые рудоносные подвижные растворы.

Продвижение рудоносных растворов в углеродистые породы приводит к тому, что аэробы поглощают весь свободный кислород в растворе и затем вымирают, но оставляют созданные ими продукты метаболизма, которые служат средой для анаэробов. Анаэробы размножаются и создают резкий восстановительный геохимический барьер, (ОВП снижается до минус 500-700 мВ).

Дальнейшее продвижение растворов вглубь углеродистых пород приводит к тому, что анаэробы полностью потребляют тот запас пищи, который им создали аэробы, и тоже вымирают. Количество их резко уменьшается, а ОВП в растворе повышается до положительных значений (+100-150 мВ). Восстановительный геохимический барьер исчезает, несмотря на присутствие в растворе сероводорода, метана и других восстановителей. Высаживание рудных минералов прекращается. Снижается содержание растворённого урана.

Эти резкие изменения ОВП и рудоносности растворов свидетельствуют о том, что образование биохимических барьеров, как восстановительного, так и окислительного, явно зависит от деятельности самих живых бактерий и не зависит от присутствия минеральных и газовых восстановителей. Это доказывает, что только живые бактерии, своей особой энергией, создают особо контрастные геохимические барьеры в подземных водах. Именно, создают барьеры, а не повышают контрастность уже имеющегося барьера на границе окисленных и не окисленных пород. Мёртвые бактерии и косные вещества геохимических барьеров не создают.

Аэробы и анаэробы работают и живут в симбиозе. Аэробы образуют окислительный барьер, а анаэробы – восстановительный. В сумме создаётся единый контрастный рудолокализирующий окислительно-восстановительный биохимический барьер, где металлы вначале накапливаются в растворе, а затем высаживаются во вмещающие породы [Виниченко, 2007].

Эта модель рудообразования полностью подтверждена экспериментально на живых примерах рудообразования в коре выветривания и в углистых песчаниках.

Рудные месторождения могут образоваться при обязательном присутствии следующих условий:

1) Нужны источники рудных веществ. Ими служат местные породы, содержащие повышенные концентрации рудных элементов, подвергающиеся денудации во время рудообразования. Что присутствует в источниках, то накапливается в рудах. В урановых рудах присутствуют часто в промышленных концентрациях: Mo, V, Cu, Ni, Co, Au, As, Ag, Zn и др.

2) Вторым условием, необходимым для рудообразования, является наличие углеродистых веществ в породах, вмещающих рудные залежи, где бы могли возникать биохимические барьеры.

3) Третьим обязательным условием является присутствие структур, способных концентрировать потоки рудоносных растворов, собирая их с больших площадей коры выветривания на породах – источниках рудного вещества и направлять их к местам рудообразования. Такими рудоконтролирующими структурами чаще служат палеодолины на поверхностях стратиграфического несогласия.

Такая модель рудообразования характерна для многих рудных элементов. Наиболее ясно это видно на примерах золоторудных месторождений.

Золото – инертный элемент, но оно может переводиться в раствор микроорганизмами и мигрировать в форме золотоорганических соединений.

Механизм образования месторождений золота в действительности в корне отличается от наиболее признанной в настоящее время модели, которой утверждается, что россыпи образовались гравитационными процессами, а золото-кварцевые жилы – гидротермальными. С этой моделью не согласуются размеры самородков и крупного золота в россыпях. Поставщиками золота, накапливающегося в россыпях, служат чаще углеродистые сланцы с тонкозернистой сульфидной золотосодержащей минерализацией. В таких поставщиках

золота крупных самородков не встречается. Следовательно, самородки образуются в самих россыпях, хемогенными (биогенными) процессами. Вследствие высокой растворимости золотоорганических соединений, золото накапливается еще в растворах, из которых образуются как самородки, так и сами «россыпи», а также золото-кварцевые жилы. Золотоносные растворы мигрировали одновременно как по долинам в нижней части наносов, создавая «россыпи», так и по трещинным зонам в верхней части пород фундамента, создавая золото-кварцевые жилы. Жилы не гидротермальные, а экзогенные. Они не служили источниками золота для россыпей, а формировались вместе с россыпями теми же биогенными процессами.

Все месторождения золота являются хемогенными, биогенными.

Об алмазах [Виниченко, 2010]: Генезис алмазов считается загадочным.

Алмазы, как и золото, добываются преимущественно в россыпях, часто на единых площадях с золотом, меньше в коренных породах. Видно сходство условий локализации алмазов и золота, что позволяет предполагать также сходство их генезиса. Генезис россыпных месторождений золота рассмотрен выше. Главным выводом в нём является то, что россыпные месторождения образуются не гравитационными процессами, а биохимическими: что это не песчинки и гальки золота, привнесённые водой из разрушающихся золотоносных пород, а конкреции, высаженные из растворов на месте их залегания.

Россыпи алмазов, как и золота, размещены преимущественно на возвышенных плато, в том числе, где месторождения золота и алмазов в коренных породах отсутствуют, и где гравитационных россыпей быть не должно. Следовательно, россыпные месторождения и золота, и алмазов образовались на месте своего нынешнего залегания и не связаны с разрушением коренных месторождений, а образованы одновременно с коренными месторождениями.

Если золото в россыпях и в самородках биогенное, то и алмазы могут быть биогенными. Никаких противоречащих этому фактов нет.

Роль трубок взрыва в образовании месторождений алмазов состоит, по-видимому, в создании благоприятной среды для жизнедеятельности алмазообразующих микроорганизмов: поставке пород (кимберлитов), благоприятного состава и в поставке комфортного тепла от кимберлитовой магмы.

С учётом особенностей биогенного рудообразования по иному можно объяснить также природу эндогенных месторождений. Их генезис можно увязать с первичнобиогенными объектами. Вблизи земной поверхности всегда создавались биогенные рудные концентрации. Часть их попадала на большие глубины, подвергалась метаморфизму и превращалась в эндогенные месторождения (магматические, метаморфические, пегматитовые и др.). Этим же может объясняться специализация отдельных массивов интрузивных или метаморфических пород на определенные рудные элементы. Их специализация может быть связана с тем, что метаморфизму подвергались первичнорудоносные осадки.

Не исключено, что более кислый состав пород, слагающих верхнюю зону земной коры, в сравнении с нижележащими толщами, объясняется разной степенью их биогенного преобразования. Микроорганизмы, создавая кварц, раскисляли породы. Сейчас уже ясно, что пегматиты и все слагающие их минералы тоже являются биогенными, т. е. образовались на месте их современного залегания, в уже сформированной вмещающей породе путём биогенного метасоматоза или свободного роста минералов в открытых полостях, а не при кристаллизации остаточного гранитного расплава [Ферсман, 1940].

Некоторым сходством с пегматитами по условиям залегания обладает каменный уголь. Считается, что уголь – это изменённые остатки растений и что состав угля зависит от степени метаморфизма вмещающих пород и от возраста отложений: торф четвертичного возраста, бурый уголь – третичный, каменный уголь – палеозойский.

Масштабы накопления каменного угля в природе огромные. Например, в Кузнецком бассейне залежи каменного угля распространены на площади более 40 тыс кв. км. Мощность угольных пластов 5-10 м; запасы – 20 миллиардов тонн. Качество угля очень высокое: зольность 2-4 %, серы 0.4-0.5 %, кокса 60 % («Гранат» 1940).

По литературным сведениям известно, что в составе залежей угля присутствуют стволы деревьев и корневые остатки, нередко стоящие вертикально. Следовательно, деревья росли на суше и остались не перемещёнными на том же месте, где росли; позже были засыпаны углём.

Как могла образоваться столь большая угольная масса?

Ведущую роль в этом процессе, по-видимому, играла способность микроорганизмов к взрывному размножению и накоплению органического материала. Организмы умирают, их останки собираются на дне водоёмов и выходят из цикла жизни. Происходит накопление органических веществ, из которых образуется каменный уголь и многие другие минеральные вещества.

Для образования углей требуется, прежде всего, привнос углерода. Он может извлекаться из углекислоты: $\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{C} + \text{O}_2 = \text{уголь} + \text{O}_2$.

Огромное количество массы материи, связанной с каменным углём, уверенно можно объяснить «взрывами жизни». Сложнее угадать способ превращения живой органической массы в угли.

Мне удалось найти образец каменного угля, по которому видно, что уголь накапливался в пустой полости, подобно пегматитам. Подстилающие угольный слой сланцы перемежаются через 0.5-2 см со слоями, содержащими присыпки угля на плоскостях слоистости. Возможно, что это зародыши угольных слоёв, которые могут расти по типу метасоматического замещения.

Процессы роста характерны для биогенных минералов. Известно, что растут самородки золота, растут алмазы, кварц, полевые шпаты и многие другие биогенные минералы. Может расти и каменный уголь.

Найденный образец каменного угля не может быть связанным с осадочным углём. Он отвечает выводам В. И. Вернадского [1954]: что углеродистые вещества (уголь, нефть, битумный сланец) зарождаются в своих соединениях ещё в организмах и зависят от преобладания определённых по составу видов организмов и что образование конечных продуктов происходит в «геологически ничтожное время».

На примере каменного угля видно, что за такое «ничтожное» время могут создаваться большие массы биогенных пород. Сходный способ образования характерен, например, для железистых кварцитов, известняков, доломитов, лёсса и др.

Из анализа свойств живой материи, особенно микроорганизмов, видно, что они могли и фактически производили на протяжении миллиардов лет преобразование и дифференциацию земного вещества, преобразовывали минеральный состав пород земной коры, создавали месторождения рудных и нерудных полезных ископаемых.

Признание ведущей роли живой материи в геологических процессах, особенно в рудообразовании, изменит мировоззрение не только в геологии, но и во многих других областях науки.

Литература

Вернадский В. И. Очерки геохимии. Избранные сочинения. – М.: Изд-во АН СССР. 1954. – 654с.

Виниченко П. В. Биогеология и рудообразование. – Иркутск: Сосновгеология. 2007. – 126 с.

Виниченко П. В. Биогенное образование алмазов. – Иркутск: Сосновгеология. 2010. – 147 с.

Ферсман А.Е. Пегматиты. – М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1940. – 712 с.

ВАРИАЦИИ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ ОТНОШЕНИЙ В ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ВУЛКАНОГЕННЫХ ПОЯСОВ И ЗОНАХ АКТИВИЗАЦИИ, ЗАДАЧИ ДЛЯ ГИС-АНАЛИЗА

Волков А.В., Чижова И.А., Сидоров А.А., Алексеев В.Ю.

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, e-mail: tma2105@mail.ru*

Основная тенденция развития современной российской геологии в условиях кадрового дефицита – активное внедрение ГИС-технологий. Результатом их применения являются различные информационно-аналитические системы, обеспечивающие ведение в мониторинговом режиме баз и банков геологических данных, привязанных к различным картографическим материалам. В рамках отдельной задачи прогнозно-металлогенического ГИС-проекта нами начато сравнительное изучение региональных вариаций золото-серебряного отношения в рудах эпитеpmальных месторождений вулканоплутонических поясов Востока России и мира.

Ранее [Константинов, 1984] среди золотых и золото-серебряных месторождений были выделены золото-теллуридный, золотой и золото-серебряный типы (соответствующие им диапазоны золото-серебряных отношений: 10:1–1:1; 1:1–1:20; менее 1:20). Указанная типизация основывалась главным образом на материалах ведущих зарубежных месторождений. Нами [Волков и др., 2006] среди эпитеpmальных золото-серебряных месторождений Чукотки выделялись следующие геохимические типы: золотой (1:1-1:10), золото-серебряный (1:10-1:100), существенно серебряный (1:100-1:1000). Однако наиболее надежное значение этого показателя может быть получено из соотношения общих запасов золота и серебра в каждом изучаемом объекте [Серебро, 1989], так как частные результаты любого опробования дадут значительный разброс полученных данных в силу зональности и неоднородности распределений концентраций этих металлов. В связи с этим нами на основании опубликованных материалов (монографий, статей в зарубежных и отечественных журналах, отчетов юниорных и горнодобывающих компаний, геологических служб Канады и США) была создана специализированная база данных для сравнительного компьютерного анализа региональных вариаций золото-серебряного отношения в рудах эпитеpmальных месторождений Востока России и других регионов мира. Она к настоящему времени включает данные о запасах руды, содержании золота и серебра, географических координатах, возрасте и генетическом подтипе (Hs, Ls, Is, Au-Te) 518 месторождений, в том числе: более 100 объектов – России (главным образом Северо-Восточного региона), примерно по столько же объектов – Океании (включая Филиппины, Фиджи, ПНГ, Индонезию, Австралию и Новую Зеландию), Южной и Северной Америки и по 20-25 объектов – Японии, Центральной Америки, Китая, Средней Азии, а также стран пояса Тетис и даже несколько месторождений в Африке, Аравии и Швеции.

На первом этапе проведен геоинформационный и статистический анализ. Возраст эпитеpmальных месторождений находится в широких пределах (от архея до 100 тыс лет). Пик месторождений приходится на мезозой и кайнозой. Средние содержания золота и серебра на всю массу руд составляют соответственно около 8.33 г/т и 234.67 г/т, медианы 4.29 г/т и 39.39 г/т. Характерно, что около 70% общих запасов золота сосредоточено в крупнейших месторождениях – Крипл-Крик, Комшток, Раунд Маунтин, Веладего, Паскуо Лама, Эль Индио, Янакоча, Пьерина, Купол, Хисикари и др. Аналогичным образом в крупнейших серебряных объектах заключено около 75% общих запасов серебра, а три из них в Мексике – Пачука, Гуанахуата и Гуанасеви – содержат около 65% общих запасов Американского континента. Следует подчеркнуть, что именно высокими содержаниями золота и серебра этих и других основных месторождений региона и определяется высокий уровень приведенных средних содержаний золота и серебра на всю массу учтенных руд.

На основе сравнительного анализа материалов по 518 золото-серебряным эпitherмальным месторождениям проведена уточняющая их типизация по величине золото-серебряного отношения.

Классификация месторождений по величине золото-серебряного отношения в рудах выполнена статистически при выявлении числа центров рассеивания в пределах области всех значений этого показателя. Было условлено, что распределение этого геохимического признака в общей совокупности согласуется с логнормальным законом. Проверая гипотезу, что в пределах этой выборки есть три класса Au-Ag-месторождений, характеризующиеся золото-серебряным отношением, мы провели моделирование эмпирического распределения этих отношений в виде суммы трех составляющих ее компонент. В результате получили центры компонента смеси значений отношений с логнормальным распределением. Они определены медианами соответственно: 0.002, 0.034, 0.497 (отношения золота к серебру приблизительно 1:500, 1:30, 1:2).

Полученные нами данные хорошо иллюстрируют региональную специализацию золото-серебряных объектов. Для месторождений Азии, Океании и Северной Америки (главным образом территории США) характерна преимущественно золотая специализация, для территории Мексики – существенно серебряная с подчиненным значением золота, для Востока России и Южной Америки – золото-серебряная.

В дальнейшем планируется пополнение базы данных и расширение направлений геоинформационных исследований.

Во-первых, будут продолжены статистические исследования в региональном направлении.

Во-вторых, на основе базы данных будут построены карты (мир, континенты, металлогенические пояса и провинции) распределения эпitherмальных месторождений, золото-серебряных отношений, возрастов, генетических подтипов, рудноформационных рядов, выявленных запасов.

В третьих, по результатам решения первой задачи, будут выполнены генетические, рудноформационные и региональные прогнозные построения и оценки.

В четвертых, будет продолжено развитие базы данных за счет месторождений других генетических типов, что позволит установить региональные закономерности в вариациях золото-серебряных отношений.

И, на завершающем этапе будет проведено глобальное обобщение полученных данных, уточнены полученные ранее генетические, рудноформационные выводы, а также важные в практическом отношении региональные прогнозные построения и оценки.

Работа проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-05-00006-а, № 12-05-00443-а).

Литература

Волков А.В., Гончаров В.И., Сидоров А.А. Месторождения золота и серебра Чукотки. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2006. – 220с.

Константинов М.М. Золотое и серебряное оруденение вулканогенных поясов мира. – М.: Недра, 1984. – 165с.

Серебро. – М.: Наука, 1989. – 240 с.

РУДОГЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ И КОЛЬЦЕВЫЕ СТРУКТУРЫ

Ворошилов В.Г.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
e-mail: v_g_v@tpu.ru*

Гидротермальные рудные месторождения, согласно современным представлениям, в большинстве случаев являются результатом сложного взаимодействия мантийно-коровых процессов. Флюиды глубинных частей гидротермальных систем, как правило, являются надкритическими. Обогащение их рудными компонентами на этом уровне возможно в случае формирования в астеносферном канале комплексного физико-химического барьера (термобарического сепаратора, по [Абрамович, 1998]). Смена термодинамических обстановок на больших глубинах происходит достаточно медленно, поэтому реализация такого сценария обеспечивает мощный и долговременный поток металлоносных флюидов, что является одним из условий формирования крупных и гигантских месторождений. Разгрузка флюидных потоков в вышележащие горизонты происходит по зонам глубинных разломов.

Попадая в гидросферу, восходящие надкритические флюиды конденсируются и стягиваются к зонам повышенной проницаемости, вдоль которых они мигрируют вверх по разрезу, нагревая по пути «местные» растворы вмещающих пород, вследствие чего последние становятся неравновесными с вмещающей средой и выщелачивают из пород Fe, Co, Ni, Cr, V (микроэлементы темноцветных минералов, подвергающихся изменениям в первую очередь). С течением времени потоки этих флюидов, встречая различные препятствия, распадаются на отдельные струи, часть из которых вновь опускается вниз. Вследствие охлаждения растворов на нисходящих ветвях конвективных ячеек происходит обратное осаждение вышеуказанных элементов в виде примесей в порообразующих минералах и сульфидах.

На восходящих ветвях конвективных ячеек «местные» растворы, вследствие действия осмотического эффекта, постепенно смешиваются с ювенильными флюидами и из последних происходит осаждение рудных компонентов в последовательности, стандартной для гидротермальных месторождений, в частности, золоторудных: вначале Fe, As, Co в виде пирита и арсенопирита, затем Cu, Pb, Zn, Ag в виде полисульфидного комплекса и, наконец, теллуриды и сульфосоли (Te, Bi, Ag). Совокупность перечисленных геохимических ассоциаций слагает ядерную зону аномальной структуры геохимического поля (АСГП) ранга месторождения. Золото присутствует во всех трех ассоциациях, но максимальные его концентрации характерны для участков их пространственного совмещения. Это условие реализуется при высокой степени унаследованности рудовмещающих структур. Тот же фактор благоприятствует дифференциации ядерной и фронтальной зон, то есть, возрастанию структурной упорядоченности АСГП.

Вследствие регрессивного характера гидротермального процесса, зональность аномального геохимического поля имеет концентрический (сходящийся) характер. Зона фронтального обогащения АСГП представлена совокупностью рудопроявлений и зон рассеянной минерализации, приуроченных к менее благоприятным для концентрации оруденения тектоническим структурам. Соответственно, структурная упорядоченность АСГП здесь выражена гораздо слабее, а в зонах рассеянной минерализации практически не проявлена. Таким образом, масштабность оруденения и структурная упорядоченность АСГП парагенетически связаны друг с другом [Ворошилов, 2009].

Важнейший момент, которому исследователи до сих пор уделяют незаслуженно малое внимание, – наличие вихревых структур в строении аномальных геохимических полей. Начатые еще в первой половине 20-го века [Ли Сы Гуан, 1958] и наиболее интенсивно проводившиеся во всем мире в 70-80 годы 20-го века, систематические исследования вихревых и кольцевых тектонических структур, выявили очень широкое их развитие во всех

структурах Земли. Было установлено, что по генезису кольцевые и вихревые структуры могут быть тектоногенными, плутоногенными, вулканогенными, метаморфогенными, экзогенными, ударно-метеоритными (астроблемы). Рудоносность их различна, но известно, что не менее 70-75 % всех известных на Земле месторождений полезных ископаемых пространственно ассоциируют с кольцевыми структурами.

Установлено, что определенным генетическим типам кольцевых структур соответствует свой набор полезных ископаемых. Выявлено также, что наиболее благоприятны для локализации рудного вещества: 1) периферические контуры кольцевых структур, 2) окаймляющие структуру складчатые пояса, 3) зоны пересечения кольцевых структур с пересекающими их разломами различных рангов и размеров, 4) области интерференции кольцевых структур разного размера и различного генезиса, 5) апикальные части плутонов, отраженных в виде кольцевых структур [Вихри..., 2004].

Другими словами, определяющим фактором служит степень проницаемости земной коры, обусловленная ее раздробленностью. Этим же фактором контролируется движение рудоносных гидротермальных растворов, поэтому представляется очевидным, что строение аномальных геохимических полей должно отражать как вихревую структуру тектонического каркаса, так и вихревой характер движения самих гидротерм. Более того, поскольку скорость движения растворов многократно выше, чем тектонических блоков, вихревая (концентрически зональная) структура в размещении гидротермальных образований при благоприятных условиях должна проявляться очень ярко.

Принципиальная возможность возникновения подобных вихрей обусловлена восходящим (или нисходящим) движением потоков гидротермальных растворов на фоне вращения Земли вокруг своей оси. По закону Кориолиса, в зоне восходящих конвективных потоков, вследствие падения давления по мере приближения к дневной поверхности, растворы формируют вихри циклонического типа, вращающиеся в южном полушарии по часовой стрелке, а в северном – против нее. В зоне нисходящих конвективных потоков картина обратная, здесь возникают вихри-антициклоны, вращающиеся в северном полушарии по часовой стрелке, а в южном – против нее.

Идеально круглая форма кольцевых структур, в том числе, сопровождающих магматические тела самой разнообразной морфологии, требует своего объяснения. По нашему мнению, магматогенные кольцевые структуры в большинстве случаев являются вещественным выражением вихревого движения надинтрузивных потоков флюидов и, соответственно, различий в геохимических особенностях внешне однородных пород, характере растительности, особенностях рельефа, спектральных характеристиках пород, то есть всего того, что способствует проявлению этих структур на космических снимках.

Исходя из этого, все термофлюидные системы должны сопровождаться кольцевыми структурами, причем достаточно обычным должно быть соседство вложенных и сателлитных колец, связанных с сопряженными восходящими и нисходящими потоками флюидов.

Выявление вихревой структуры в строении аномального геохимического поля – не простая задача, вследствие формирования таких полей по принципу суперпозиции на фоне пространственного совмещения тектонических структур различного возраста и генезиса. Тем не менее, в благоприятных условиях вихревая структура минерально-геохимических полей рудоносных объектов проявляется очень контрастно, что способствует более объективному прогнозу оруденения и оценке масштабности выявляемых рудных объектов.

Ярким свидетельством проявления ротационных процессов в размещении гидротермальной минерализации является структура рудогенного геохимического поля Фаифановского месторождения Синюхинского золоторудного поля в Горном Алтае. Оруденение Синюхинского рудного поля связано с золото-сульфидной минерализацией, наложенной на субпластовые инфильтрационные скарны, развивающиеся на контактах известняков и вулканитов в зоне термического воздействия интрузивов нижнедевонского синюхинского диорит-тоналитового комплекса. Зональность инфильтрационных скарнов

развивается относительно зон повышенной проницаемости (участков сопряжения трещин различного направления, полостей отслоения в замках складок и т.д.). В наиболее тектонически нарушенных участках развиваются волластонитовые разности скарнов с борнит-халькозиновой минерализацией, теллуридами, сульфосолями и максимальными концентрациями золота, основная часть скарновых залежей сложена гранатом с наложенным халькопиритом, иногда с редкой вкрапленностью тетраэдрита, галенита, сфалерита, пирита, арсенопирита. По периферии залежей развиты пироксеновые скарны, где преобладает сопряженный со скарнированием магнетит, реже встречается пирит.

Промышленная золотоносность характерна для контуров развития борнит-халькозиновой минерализации, реже халькопиритовой. Геохимическая зональность отражает минералогическую: золоторудные столбы фиксируются в концентрически зональной аномальной структуре геохимического поля ассоциацией Au, Ag, Cu, Bi, Te, для их периферии характерно накопление Cu, As, Pb, Zn, Mn (халькопирит, галенит, сфалерит, арсенопирит, родонит), а за пределами рудных тел и вдоль рудоконтролирующих структур развиты аномалии Fe, Co, Ni, Cr (магнетит, пирит).

Фаифановское месторождение приурочено к рифовому (биогермному) массиву известняков мощностью до 600 м в толще вулканитов андезибазальтового состава. Изометричная форма рифового массива, смятого в антиклинальную складку при внедрении гранитоидов, его надинтрузивная позиция, способствовали формированию вихревой структуры движения гидротермальных растворов снизу вверх против часовой стрелки. Центральная (ядерная) часть аномальной структуры геохимического поля ранга месторождения приурочена к сопряжению двух основных разрывных нарушений. Относительно этой наиболее проницаемой области сформировалась концентрическая структура с вышеописанной минерально-геохимической зональностью, имеющей явно выраженный вихревой характер. Она дополнительно осложнена локальными вихрями, соответствующими рудопроявлениям, приуроченным к зонам проницаемости второго порядка.

Примечательно, что золото-сульфидная минерализация отлагается в центральных частях вихревых воронок, где скорость движения и степень смешивания ювенильных и местных флюидов максимальна. Приуроченность магнетита к периферии зон проницаемости, в сочетании с вихревой (антициклонического типа) формой магнитных и минералогических аномалий, свидетельствует о выщелачивании Fe (а также Co, Ni, Cr, Mn) из вмещающих пород и формировании магнетита, пирита, родонита на нисходящих ветвях конвективных систем. Особенно показательное поведение Mn, выщелачиваемого из карбонатов: он существенно преобладает в составе указанной ассоциации только в тех конвективных ячейках, которые целиком находятся в массиве известняков. Разномасштабные вихревые структуры отчетливо фиксируются как в плане, так и в разрезе месторождения.

Можно предположить, что в верхнерудно-надрудной части термофлюидной системы, где происходит рассеяние потока ювенильных флюидов, часть привнесенного ими вещества, в том числе Au, может осаждаться и на восходящих и на нисходящих ветвях конвективных систем, что можно использовать, как дополнительный критерий верхнерудного среза оруденения. Такая ситуация, действительно, нередко встречается на практике в участках парного сопряжения кольцевых структур.

Таким образом, соседство восходящих и нисходящих вихревых потоков флюидов – характерный признак рудогенных гидротермальных систем. Во многих случаях такое соседство уверенно расшифровывается не только в первичных, но и во вторичных геохимических полях. Это касается, прежде всего, объектов крупного ранга: рудных полей, узлов, районов, обладающих сходной морфологией первичных и вторичных полей.

Связь с кольцевыми структурами строения вторичного аномального геохимического поля ранга рудных районов, узлов и полей можно проиллюстрировать результатами геохимического картирования одной из золотоносных площадей Енисейского Кряжа. В

ранге рудного района аномальное геохимическое поле представляет здесь совокупность аномалий элементов, перераспределение которых связано с воздействием масштабного вещественно-энергетического источника. В структуре аномального геохимического поля на первый план выходят не прямые спутники золота, а элементы, фиксирующие масштабные процессы метаморфогенного, магматогенного, тектоногенного или иного генезиса. Ядерная часть описываемой АСГП, пространственно пруроченная к кольцевой структуре, сложена ассоциацией Ва, Ве, Y и окаймляется перемежающимися кольцевыми аномалиями ассоциаций Ва, Ве, Y и Мо, V, Ag, Cu. Общий диаметр кольцевой структуры, контролирующей размещение этих аномалий составляет около 30 км. В наименее эродированных участках площади проявлена только ассоциация Ва, Ве, Y, поэтому можно полагать, что комплекс Мо, V, Ag, Cu характерен для верхнерудного среза района.

Дальнейшее развитие процесса сопровождается появлением палингенных гранитов гаринского комплекса, которые фиксируются в геохимическом поле ассоциацией Sn, В, Pb. К этим же участкам тяготеют аномалии золота, его месторождения и рудопроявления, фиксирующие завершающий этап гидротермального процесса, что указывает на парагенетический характер связи золота с палингенными гранитами и интрателлурический (вероятнее всего, мантийный) источник металла. Зона фронтального обогащения АСГП ранга рудных узлов и полей представлена совокупностью рудопроявлений и зон рассеянной минерализации, приуроченных к менее благоприятным для концентрации оруденения тектоническим структурам. Они маркируются комплексными аномалиями выщелоченных из вмещающих пород и переотложенных элементов (Со, Ni, Mn). Вышеуказанные ассоциации приурочены к кольцевым структурам диаметром около 10 км, которыми контролируются АСГП ранга рудных полей. Совокупность 3–4 сближенных структур такого диаметра образуют рудный узел.

Характерна пространственная сопряженность аномалий Au, As, связанных с восходящими рудоносными флюидами и комплексных аномалий Со, Ni, Mn, Li, Zn, Cu, интерпретируемых, как осаждение выщелоченных из пород элементов на нисходящих ветвях термофлюидных систем. В размещении указанных ассоциаций отчетливо прослеживается вихревой характер движения флюидов – против часовой стрелки для восходящих потоков и по часовой стрелке – для нисходящих. И восходящие, и нисходящие потоки приурочены к узлам сопряжения разломов различных направлений в пределах кольцевой структуры.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука» № 5.4730.2011.

Литература

Абрамович И.И. Геодинамика и мантийные корни рудных формаций. – М.: ВСЕГЕИ, 1998. – 140 с.

Вихри в геологических процессах / Ред. А.В. Викулин. – Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 2004. – 297 с.

Ворошилов В.Г. Аномальные структуры геохимических полей гидротермальных месторождений золота: механизм формирования, методика геометризации, типовые модели, прогноз масштабности оруденения // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. № 1. С. 3-19.

Ли Сы-гуан. Вихревые структуры Северо-Западного Китая. – М.-Л.: Госгеолтехиздат, 1958. – 130 с.

ИСТОРИЯ МАГМАТИЗМА И РУДООБРАЗОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ МОЛИБДЕН-МЕДНО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЭРДЭНЭТ (МОНГОЛИЯ)

Гаврилова¹ С. П., Максимюк² И. Е.

¹Российский Государственный геологоразведочный Университет

²Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, г. Москва,
e-mail: maximyuk@imgre.ru

Молибден-медно-порфировое оруденение в Северной Монголии и Южной Бурятии (Россия) контролируется Селенгино-Витимским эпиконтинентальным позднепалеозойским-раннемезозойским вулканно-плутоническим поясом (ВПП). Эрдэнэтский рудный район и одноименное месторождение находится в пределах поперечного поднятия Орхон-Селенгинского прогиба – крупной структуры южной зоны ВПП. Это поднятие тяготеет к границе ареалов пермского магматизма разной щелочности. Контрастные серии умеренной щелочности и субщелочные с щелочными гранитами, развитые западнее поднятия, сменяются дифференцированными сериями нормальной щелочности, что выражено разрывом сплошности регионального геохимического поля.

Рудный район сложен в основном пермскими вулканитами базальт-андезит-риолитовой серии, позднепермскими габбро-диорит-гранодиоритовым селенгинским и рудоносным позднепермским-раннетриасовым порфировым комплексами. Породы селенгинского и порфирового комплексов имеют близкие петрогеохимические характеристики, халькофильную специализацию, сходные величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.70409-0.70416 [Кисилева, 2000; Сотников и др., 2000; Гаврилова и др., 2010]. Отличие пород порфирового комплекса: высокое содержание Sr, Sr, Ba, низкое P3Э, величина отношения La/Nb 30-35.6/5.75-15.7 в породах селенгинского комплекса), отсутствие Eu-минимума, наличие Eu-максимума. Для порфирового комплекса характерно многофазное полиритмичное развитие и антидромная эволюция магматизма.

Месторождение Эрдэнэт состоит из двух штоков гранодиорит-порфиров с дацитовой перемычкой. Размер интрузии с апофизами и сателлитами в плане 2.4-1.4 км², рудно-магматического тела 2.7-1.75 км². В объеме сложная конфигурация порфиров, ареала метасоматитов и изолиний содержаний рудных элементов имеет гарполитоподобную форму (Рис. 1, 2, 3).

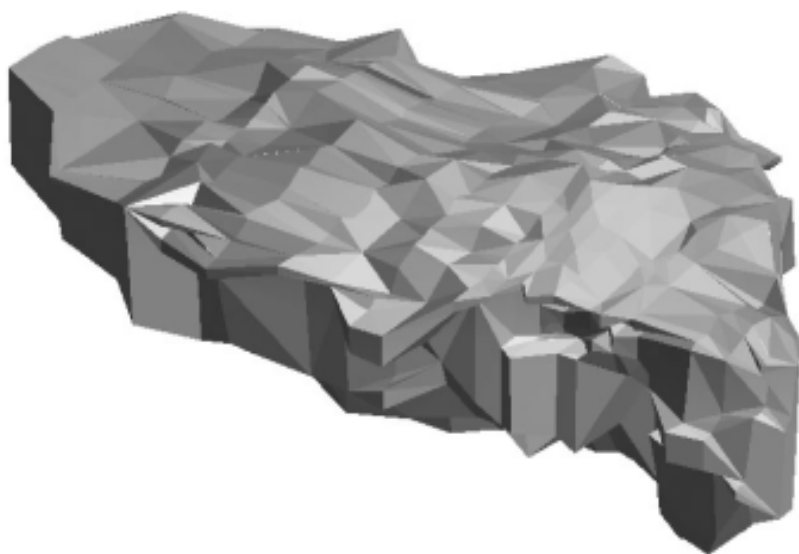


Рис. 1. Трехмерная каркасная модель рудоносного штокверка

Возрастной ряд порфирового комплекса: дорудные гранодиориты и затем пять поколений порфиров, разделенных этапами метасоматоза и рудообразования. Каждое

поколение порфиров включает от одной до пяти фаз внедрения. Объемные количественные соотношения порфиров (в%): I-гранодиорит-порфиры, дациты, риодациты, 70; II – гранодиорит-порфиры, адамеллит-порфиры, 20; III – биотит-плагиоклазовые, кварц-плагиоклазовые порфиры, 7-8; IV – лейкократовые порфиры, риодациты, дациты, тоналит-порфиры, диорит-порфириты, 2-3; V – диорит-порфириты, андезиты, 1. Сходные количественные соотношения типичны для метасоматитов и рудного вещества. Основная масса оруденения связана с порфирами I и II, около 7% с порфирами III-V.

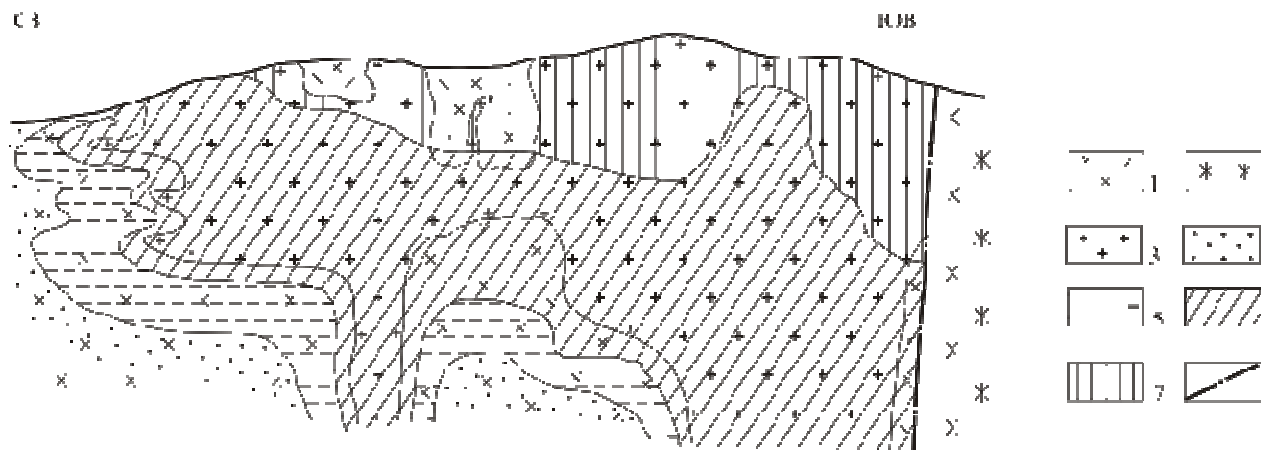


Рис. 2. Геологическая модель месторождения (продольный разрез)

1 – гранодиориты; 2 – гибридные гранитоиды, 3 – гранодиорит-порфиры; 4-7 – гидротермальные изменения пород; 4 – пропилиты; 5 – хлорит-серицитовые; 6 – кварц-серицитовые; 7 – серицит-кварцевые с высоким содержанием кварца; 8 – разлом

Содержание меди в рудах первого этапа 0.3-0.8%, третьего – 0.09-0.19%. Выявлена специфика оруденения каждого этапа. С первым этапом связана основная масса меди, со вторым – молибдена, с поздними – свинца, цинка, серебра.

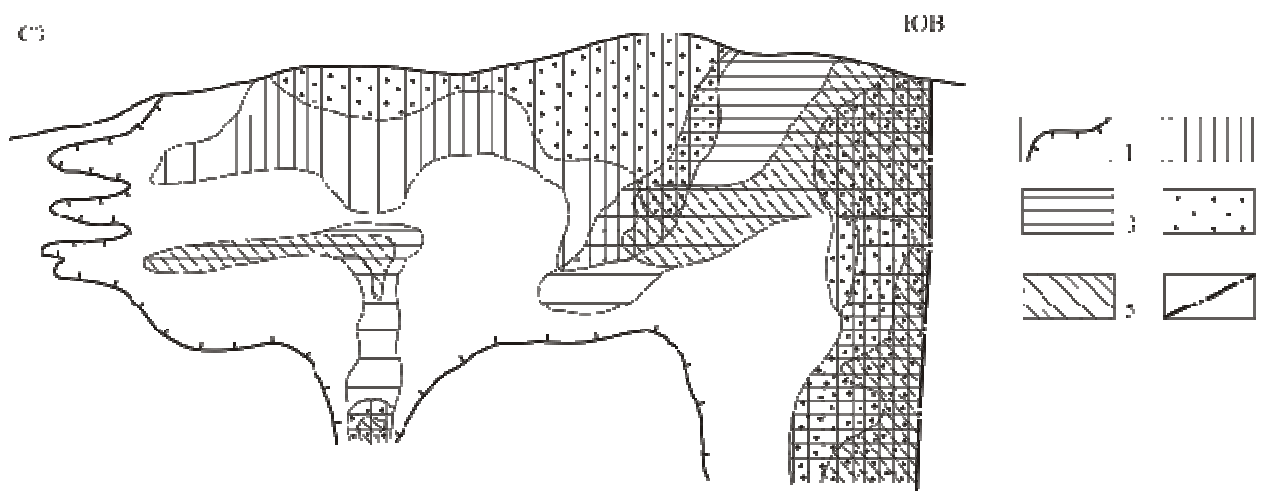


Рис. 3. Геохимическая модель главных этапов оруденения (продольный разрез)

1 – контур рудного тела (содержание меди 0.2 %; молибдена 0.001 %); 2-5 – руды с высоким содержанием: 2 – меди; 3 – молибдена; 4 – селена; 5 – рения; 6 – разлом

На всех этапах развития месторождения формировались близкие по составу магматические и гидротермальные породы, а также и рудные минеральные ассоциации (таблица).

Схема последовательности становления пород порфирового комплекса, метасоматитов и руд на месторождении Эрдэнэт

Этап	Порода	Морфология	Структуры	Минеральные ассоциации
V	Б. Кварцевые и серицит-кварцевые рудные прожилки. А. Мезократовые гранодиорит-порфиры; роговообманково-биотитовые андезиты, диорит-порфиры	Редкие параллельные дайки.	Локальные трещины, преимущественно крутопадающие	Пирит-кварцевая Молибденит-кварцевая Халькопирит-пирит-кварцевая
IV	Б. Сульфидно-кварцевые прожилки с серицитовой оторочкой А. Лейкократовые порфиры; дациты; тоналит-порфиры; андезиты			Пирит-кварцевая Молибденит-кварцевая Халькопирит-пирит-кварцевая со сфалеритом
III	Б. Альбитизация, хлоритизация. Серицит-кварцевые метасоматиты и жилы; на глубоких горизонтах кварцевые жилы с хлоритовой и биотитовой оторочкой	Преобладают системы параллельных жил, реже сетчатый штокверк и брекчии	Системы тонких параллельных крутых, реже пологих трещин. Распространены по всему вертикальному разрезу	Пирит-кварцевая Молибденит-кварцевая Халькопирит-пирит-кварцевая со сфалеритом и минералами висмута
	А. 1. Биотит-плагиоклазовые порфиры, плагиопорфиры 2. Лейкократовые и биотитовые кварц-плагиоклазовые порфиры.	Преимущественно субширотные крутые, реже пологие дайки		
II	Структурная перестройка			
	Б. 1. Кварц-калишпатовые, аплитовые, гранофировые прожилки, альбитизация 2. Кварц-серицитовые метасоматиты; грейзены, кварцевые брекчии А. Гранодиорит-порфиры, адамеллит-порфиры	Штокверк, жилы, зоны, столбы Штоки, дайки, лакколиты		Пирит-кварцевая Молибденит-кварцевая Халькопирит-пирит-кварцевая
I	Б. Главный этап метасоматоза и оруденения. 1. Альбитизация, кварц-калишпатовые жилы и метасоматиты. 2. Кварц-серицитовые метасоматиты, вторичные кварциты, пропилиты. Турмализация во внешнем ореоле метасоматитов А. 1. Гранодиорит-порфиры, 2. Дациты 3. Лейкограниты, аплиты	Сетчатый штокверк на верхних и средних горизонтах месторождения; глубже локальные зоны, столбы Штоки, дайки, штокверк, крупноглыбовая эруптивная брекчия	Жилы и зоны крутые, наклонные, пологие; столбы, «валунчатые» жилы Брекчирование, пологое расслаивание; вертикальные, наклонные, субгоризонтальные инъекции	Пирит-кварцевая Молибденит-кварцевая Халькопирит-пирит-кварцевая Борнит-халькозиновая
Предрудный	Б. Кварц-калишпатовый метасоматоз, хлоритизация А. Резко порфировидные гранодиориты	Б. Трещины пологие и крутые, объемный и локальный метасоматоз А. Куполовидное тело		Локально халькопирит

Выделяются следующие ассоциации: магнетитовая, пирит-кварцевая, молибденит-кварцевая, халькопирит-пирит-кварцевая, халькозин-борнитовая, полиметаллическая (галенит-сфалерит-теннантитовая). Продуктивными являются молибденит-кварцевая, халькопирит-пирит-кварцевая и гипогенная халькозин-борнитовая.

Основными промышленными рудными компонентами являются медь и молибден. Кроме того, в рудах содержатся рений, серебро, селен, образующие промышленные концентрации.

Литература

Гаврилова С. П., Максимюк И. Е., Оролмаа Д. Молибден-медно-порфировое месторождение Эрдэнэт (Монголия). – Москва. ИМГРЭ. 2010. – 271с.

Кисилева В. Ю. Изотопия $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в апатитах Cu-Mo – порфировых месторождений Сибири и Монголии. Материалы IV Международного симпозиума. Томск. 2000. С.105

Сотников В. И., Пономарчук В. А., Берзина А.Н., Берзина А. П., Киселева В. Ю., Морозова И. П. Эволюция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в изверженных породах медно-молибден-порфировых рудных узлов (по данным изучения акцессорного апатита) // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. №8. С.1112-1123.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ГЕОХИМИИ ГИПЕРБАЗИТ-БАЗИТОВЫХ МАССИВОВ ДОКЕМБРИЙСКИХ ТЕРРЕЙНОВ В ЮЖНОМ ОБРАМЛЕНИИ СЕВЕРО- АЗИАТСКОГО КРАТОНА

Глазунов¹ О.М., Радомская¹ Т.А., Салаев² А.В., Власова¹ В.Н.

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: glazunov@igc.irk.ru

²Управление по недропользованию по Иркутской области, г. Иркутск

Проблема пополнения ресурсов никеля и платиноидов не теряет своей актуальности в Южной Сибири. В этом отношении работы Л.В. Таусона помогают вскрывать закономерности распределения рудных элементов в интрузивах разного состава, глубины и источника.

На границе с Северо-Азиатским кратоном в пределах Саянской никель-платиноносной провинции ареалы гипербазитов находятся в трёх крупных докембрийских террейнах (от Прибайкалья на запад): Шарыжалгайском с возрастом гнейсового протолита (3.6-3.1 млрд лет), Бирюсинском (2.9-2.5 млрд лет) [Ножкин и др., 2001], Канском (2.4-2.3 млрд лет). Несмотря на различия в возрасте и составе протолита, гипербазиты перидотит-пироксенит-габбрового состава с кумулятивными структурами разных террейнов сближает пирротин-пентландит-халькопиритовая минерализация. А.С. Мехоношин объединяет их в Восточно-Саянский металлогенический пояс.

В пределах Шарыжалгайского террейна гипербазиты образуют будинированные тела, которые вытягиваются в отдельные полосы и представлены, в основном, перидотитами и пироксенитами. Они переслаиваются с кристаллосланцами, эндербитами, продуктами гранулитового метаморфизма, характеризуются накоплением тяжёлых РЗЭ и положительной Eu аномалией [Горнова, 1989]. Содержания некогерентных элементов (Zr – 10-100 г/т, Hf – 0.2-1.5 г/т) близки к концентрациям в коматиитах. Элементы платиновой группы (ЭПГ) рассеяны в межзерновом пространстве, находятся в дисперсной форме. В них выдерживается отношение $\text{Os} > \text{Ru}$ при превалирующем положении Pt (10-25 мг/т) над Pd (6-20 мг/т). Содержания Ir составляют 0.04-1.2 мг/т, никеля – до 1960 г/т (табл.). По составу они приближаются к субстрату архейской необеднённой мантии. Особенности геохимии архейских гипербазитов можно объяснить зарождением расплава на ранних стадиях

геологической истории Земли и их становлением недалеко от очага генерации [Глазунов, 1981].

Таблица.

Состав ультраосновных пород докембрийских террейнов

Террейн	Канский				Бирюсинский		Шарьжалгайский		
	Кингаш		Игиль	№ 42	Хунга	Желос	Кундуй	Хогот	Крутая Губа
Название массива									
№ пробы	С-1-110	С-4-164	06-IG-38	06-IG-16	502	63a	6/3	4136-4	80-КГ-28
№ п/п	1	2	3	4	5*	7*	8	9	10**
SiO ₂	39.90	42.96	46.28	47.66	45.96	43.41	48.98	42.84	42.57
TiO ₂	0.18	0.39	0.02	0.02	0.50	0.48	0.13	0.69	0.51
Al ₂ O ₃	2.58	4.55	0.89	1.34	9.85	7.55	2.41	3.73	4.59
Fe ₂ O ₃	4.78	8.56	4.14	3.98	4.95	6.73	12.03	20.14	4,83
FeO	7.93	4.78	4.62	5.66	7.18	5.27			10.90
MnO	0.19	0.17	0.11	0.10	0.14	0.19	0.18	0.18	0.18
MgO	43.13	33.94	43.,57	40.37	21.44	30.61	33.85	31.85	32.23
CaO	0.78	2.88	0.22	0.70	8.51	5.45	2.28	0.46	2.96
Na ₂ O	0.02	0.82	0.02	0.02	1.12	0.14	0.08	0.05	0.75
K ₂ O	0.29	0.12	0.02	0.02	0.31	0.14	0.03	0.03	0.40
P ₂ O ₅	Не обн.	0.07	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.07
Sr	<20	-	<50	<50	170	60	73	60	81
Cr	2500	4900	2200	3300	2300	8300	10600	5690	780
Ni	1500	4600	2100	1900	900	1500	1730	1960	1700
Cu	65	4600	20	21	96	72	1310	408	65
Co	120	200	103	90	77	70	190	200	120
Zn	90		47	90	66	23	118	130	209
V	39	260	50	50	160	120	110	170	78
Os	0.1	0.72	-	-	-	-	0.97	0.34	-
Ir	0.68	10.2	1.1	19	-	-	0.4	1.2	0.55
Ru	1.31	5.4	5.2	2	-	-	0.58	0.16	-
Rh	0.9	4.8	-	-	-	-	0.9	0.6	-
Pt	32.6	2628	7.5	9.5	-	7.3***	7.6	10.9	25.2
Pd	21.8	277	3.7	5.6	-	8.9***	3.2	1.6	10.2
Re	0.7	6.70	-	-	-	-	0.16	0.15	-

Примечание. Анализы выполнены в ИГХ СО РАН, г. Иркутск: петрогенные элементы (мас. %) – силикатный анализ (аналитик Т.В. Ожогина) и метод РФА (аналитик А.Л. Финкельштейн); редкие элементы (г/т) – атомно-абсорбционный (аналитик Л.П. Фролова), количественный спектральный (аналитик Л.Н. Одареева) и атомно-эмиссионный (аналитик И.Е.Васильева) анализы; ЭПГ (мг/т) – метод ISP-MS (аналитик В.Н. Власова). * – Пробы И.Ф. Свириной, Г.М. Свирина, 1990 г. ** – [Горнова М.А., 1989], ***– данные А.В. Салаева. Не обн. – элемент не обнаружен, прочерк – элемент не определялся.

В Алхадырском тектоническом блоке Бирюсинского террейна рудные поля представлены субкольцевыми и линейными телами. Массивы дунит-верлит-габбрового

состава с пентландит-пирротин-халькопиритовой минерализацией несут, кроме никеля, повышенные (до 20 г/т) концентрации ЭПГ. Основными носителями платиновых металлов являются: сперрилит, ирарсит, холингвортит, висмутотеллуриды Pd [Mekhonoshin, Kolotilina, 2011]. Содержание никеля в перидотитах зависит от концентрации MgO. Локализация руд происходит в нижних частях интрузивов [Мехоношин, Колотилина, 2006]

В пределах Канского террейна выделяются несколько ареалов тел гипербазитов. Центральный ареал состоит из дунит-пироксенит-габбровых массивов, в которых находятся платиноидно-медно-никелевые месторождения кингашского типа с подсчитанными запасами. Массивы отличаются геохимической зональностью и преимущественным накоплением в придонной части интрузивов Ni, Cu, ЭПГ (до 17 г/т) за счёт процесса ликвации [Глазунов и др., 2003]. Количество Pt в дунитах обычно преобладает над Pd, тогда, как в верлитах наблюдается обратная картина [Радомская, 2012]. В отличие от пород Шарыжалгайского блока в перидотитах Кингашского массива концентрации Ru > Os. В рудах встречаются висмутотеллуриды Pd, мончеит, фрудит, паоловит, сперрилит, ирарсит. Кингашское рудное поле имеет сложное строение, подчёркнутое гравитационными ступенями и зонами мигматизации.

Канский гнейсовый блок от Шарыжалгайского и Бирюсинского отличается тем, что рифтовая структура Кингашского рудного поля заполнена, в основном, метабазами мелапикритоидной формации, обогащёнными Ni, Cr, Cu.

Магнитно-плотностное моделирование выявило под Кингашским рудным полем неглубокое залегание условной поверхности Мохо на глубине 20-25 км при резком её погружении в сторону Сибирской платформы [Глазунов и др., 2011]. В Бирюсинском и Шарыжалгайском террейнах она достигает 40-50 км [Очерки..., 1977]. Полоса наиболее рудоносных интрузий в нём проектируется на проседание поверхности Мохо (по набл. Δg мГл), которое совмещается с блоком «разуплотнённых» базальтов на глубине, что можно интерпретировать как результат дополнительного подплавления и собирательной концентрации рудных элементов в изначальном расплаве.

Наиболее продуктивный этап формирования Кингашских месторождений приходится на период 1.460-1.380 млрд лет (MSWD = 0.33, NdI = 0.511005±0.000050). Метаморфизм относится к интервалу 460-470 млн лет и сопровождается привносом в гипербазиты Au, Ag, Sb, As.

К управляющим факторам высокой рудоносности гипербазитов Кингашского рудного поля можно отнести их оформление в режиме раннего субконтинентального рифтинга, многокамерный характер подводящих каналов и импульсивную подпитку рудными расплавами. Важное значение имеют сближенность рудного поля с флюидно-проводящими зонами Саянского линеамента и малая мощность консолидированной коры (18-20 км).

Высокая рудоносность гипербазитов Канского террейна согласуется с повышенным уровнем Cr и Ni вмещающих амфиболитов [Ножкин, Туркина, 1993] по сравнению с протолитом Шарыжалгай, насыщенным щелочами и отражающим начальные стадии консолидации гранитного слоя [Петрова, Левицкий, 1984].

Наиболее рудоносные гипербазиты Канского и Бирюсинского террейнов выделяются повышенным содержанием Al₂O₃, CaO, Ni, Cr и Cu относительно гипербазитов Шарыжалгай, где повсеместно отмечаются аномалии щелочей, P₂O₅, Zn, Rb и Sr (рис.).

Изначальной предпосылкой генезиса богатых платиноидно-медно-никелевых руд в Канском террейне послужила обогащённая аномальная мантия EM-II (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.7060-0.7066; ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.5125-0.5130; εNd = 2.6-3.8) [Глазунов и др., 2003], активизированная астеносферным влиянием [Мегакомплексы..., 1988].

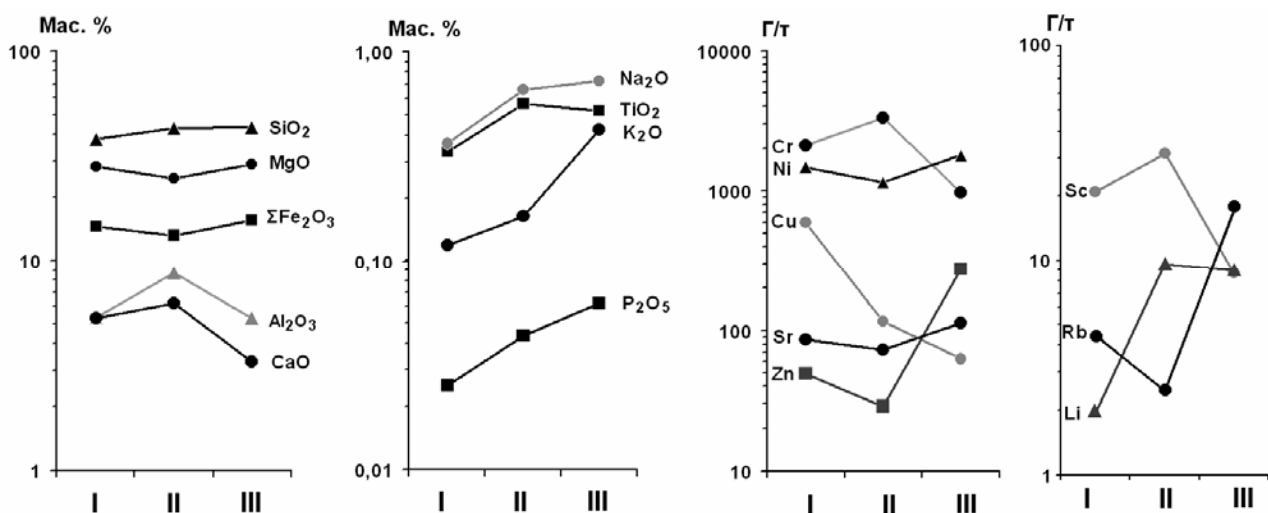


Рис. Изменение содержания петрогенных и рудных элементов в перидотитах Канского (I), Бирюсинского (II) и Шарыжалгайского террейнов (III).

Что касается гипербазитов Шарыжалгай, то по составу они приближаются к архейской примитивной мантии. «Сухая» система с восстановительными флюидными условиями не способствовала собирательной локализации элементов в рудные залежи. Для генезиса рудоносных гипербазитов Бирюсинского террейна была характерна знакопеременная тектоническая динамика с ярко выраженным проявлением диапирового внедрения гипербазитов, которое завершается образованием разнотипных рудных тел. На границе Бирюсинского и Шарыжалгайского блоков по сейсмопрофилированию отмечается высокоградиентная зона прохождения сейсмических волн (8.0-8.55 км/с), связанная с деструктивностью земной коры [Суворов и др., 2010; Очерки....., 1977].

По мере омоложения гнейсовых протолитов (AR₁-PR₂) от Прибайкалья к западу, снижения метаморфизма и мощности земной коры возрастает рудная нагрузка ультрамафитов с образованием в них крупных платиноидно-медно-никелевых месторождений, усложняются структуры рудного поля, гранитные массивы выдвигаются за его пределы.

Таким образом, исходя из масштабов ультраосновного магматизма и тенденций изменения их химизма, представляется возможным говорить о стадиях в эволюции подкорового слоя. Просматривается влияние мантии на геохимическое концентрирование в гипербазитах никеля, меди, платиноидов в зависимости от глубины их формирования и степени фракционирования в процессе аккреции террейнов к Северо-Азиатскому кратону. Отмеченная картина находит отражение в азимутальной сейсмической анизотропии скорости прохождения сейсмических волн в мантии [Зорин, Турутанов, 2004; Павленкова, 2007].

Литература

Глазунов О.М. Геохимия и рудоносность габброидов и гипербазитов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. – 192 с.

Глазунов О.М., Богнибов В.И., Еханин А.Г. Кингашское платиноидно-медно-никелевое месторождение. – Иркутск: Изд-во ИГТУ, 2003. – 192 с.

Глазунов О.М., Радомская Т.А., Глазунова Т.Л. Глубинные источники и эволюция платиноидно-медно-никелевого парагенезиса Кингашского рудного поля (КРП) // Платина России. Сб. науч. трудов. Т. VII. / Гл. ред. чл.-корр. РАН Д.А. Додин. – Красноярск, 2011, с. 448-457.

Горнова М.А. Геохимия и генезис архейских ультрамафитов Шарыжалгайского гранулит-гнейсового комплекса: Автореф. дис. ... канд. геол.-минералог. наук, Иркутск, 1989. – 15 с.

Зорин Ю.А., Турутанов Е.Х. Региональная изостатическая сила тяжести и мантийные плюмы в южной части Восточной Сибири (Россия) и Центральной Монголии // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 10. С. 1248-1258.

Мегакомплексы и глубинная структура земной коры Алтае-Саянской складчатой области. В. С. Сурков, В. П. Коробейников, А. В. Абрамов и др. – М.: Недра, 1988. – 195 с.

Мехоношин А. С., Колотилина Т. Б. Петролого-геохимические особенности ультрабазитов южного обрамления Сибирского кратона и критерии поисков сульфидно-никелевых руд // Руды и металлы. 2006. № 6. С. 26-30.

Ножкин А.Д., Туркина О.М. Геохимия гранулитов канского и шарыжалгайского комплексов. – Новосибирск: ОИГГиМ СО РАН, 1993. – 219 с.

Ножкин А.Д., Туркина О.М., Бибилова Е.В., Пономарчук В.А. Состав, строение и условия формирования метаосадочно-вулканогенных комплексов Канского зеленокаменного пояса // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 7. С. 1058-1078.

Очерки по глубинному строению Байкальского рифта. Авт. коллектив.: Зорин Ю.А., Глевский Г.Н., Голубев В.А. и др. / Отв. ред. член-корр. АН СССР Н.А. Флоренсов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977. – 153 с.

Павленкова Н.И. Результаты сейсмического профилирования с мирными ядерными взрывами на территории России // Модели земной коры и верхней мантии. Матер. Междунар. науч.-практ. семинара 18-20 сент. 2007 г. СПб: Изд. ВСЕГЕИ, 2007. С. 142-146.

Петрова З.И., Левицкий В.И. Петрология и геохимия гранулитовых комплексов Прибайкалья. – Новосибирск: Наука, 1984. – 201 с.

Радомская Т.А. Минералогия и геохимия Кингашского платиноидно-медно-никелевого месторождения (В. Саян): Автореф. дис. ... канд. геол.-минералог. наук, Иркутск, 2012. 24 с.

Суворов В.Д., Мишенькина З.Р., Мельник Е.А. Сейсмические верхнемантийные корни структур фундамента Сибирской платформы по сейсмическому профилю Рифт // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 8. С. 1134-1150.

Mekhonoshin A.S., Kolotilina T.B. Ni-Cu-PGE sulfide deposits related with neoproterozoic picritic magmatism (Southern Siberia) // Large Igneous Provinces of Asia: Mantle Plumes and Metallogeny (abstract volume). – Irkutsk: Petrographica, 2011. P. 160-161.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РОССЫПНОГО ЗОЛОТА ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ЗОН ЮЖНО-УГУЙСКОГО РАЙОНА

Глушкова Е.Г., Никифорова З.С.

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, г. Якутск,
e-mail: anastasiy-9@yandex.ru*

На западе Алданского щита в Южно-Угуйском районе выявлена повышенная золотоносность гидротермально-метасоматических пород, локализованных в зоне глубинного Кондинского разлома широтного простирания. Эта зона взбросово-надвиговых дислокаций является главной рудоконтролирующей и рудовмещающей структурой и характеризуется повышенной трещиноватостью и брекчированием нижнепротерозойских отложений, интенсивным дроблением пород, зонами катаклаза и милонитизации. Зона трассируется дайками и силлами позднеюрских-раннемеловых щелочных сиенитов. Обогащенные золотом лимонит-кварц-калишпатовые толщи тяготеют к трещиноватым красноцветным песчаникам олонноконской свиты [Двуреченская, Кряжев, 2005], в основании которой развиты конгломераты. Ряд исследователей (Салаткин, Томилович, Газизулин, 1968г. и др.) полагали, что россыпная золотоносность территории связана с горизонтами конгломератов, сходными по литологии и структурному положению с

известными рудоносными конгломератами древних толщ (Витватерсранд, Блайнд-Ривер и др.).

Промышленные руды Южно-Угуйского района (месторождение Таборное) характеризуются преимущественно ранней золото-пирит-кварцевой вкрапленно-прожилковой минерализацией и в меньшей степени золото-сульфидно-кварцевой ассоциацией. Образование метасоматических изменений и вкрапленно-прожилковой золоторудной минерализации связано с мезозойской ТМА. По минеральному составу руд и околорудных метасоматитов месторождение Таборное сопоставимо с объектами Куранахского рудного поля Центрального Алдана, по спектру элементов-индикаторов оруденения – с урановыми месторождениями Эльконского горста [Двуреченская, Кряжев, 2005]. Золото в метасоматитах встречается как в цементирующей гидрогетит-калишпатовой массе, так и в кварцевых прожилках [Седенко, 2001]. Самородное золото представлено в виде каплевидных и неправильных включений или вкрапленности, размером 1-10 мкм, пробностью 810-840‰, а также более крупными (до 0.3-0.4 мм) идиоморфными кристаллами золота в сростании с зернами пирита и кварца, пробностью 800‰. В химическом составе золота выявлена только примесь Ag. Основными минералами метасоматитов являются калиевой полевой шпат и кварц, рудные минералы встречаются в незначительном количестве (до 1%) и представлены пиритом (наиболее распространен), марказитом, арсенопиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, молибденитом, акантитом. Характерной особенностью месторождения Таборного, расположенного в бассейне р. Усу, является мощная зона гипергенеза с окисленными убогосульфидными рудами. По минералого-геохимическим данным на долю именно окисленных руд приходится до 80 % золота [Двуреченская, Кряжев, 2005]. Гетит в окисленных рудах, образованный при окислении золотоносного пирита, содержит высокие концентрации As и V. По данным С.С. Двуреченской и С.Г. Кряжева [2005] содержание Au в окисленных рудах (1.2-22.5 г/т), значительно выше, чем в первичных (0.7-1.0 г/т и редко до 3.5 г/т). Гипергенное золото в основном микропрожилковое и дендритовидное, реже комковидно-угловатое и пластинчатое с неровными зазубренными краями размером 0.05-0.3 мм, с гладкой и ямчатой поверхностью, четкими кристаллографическими очертаниями по кубу и пробностью 870‰.

С целью выявления источников формирования россыпной золотоносности бассейна р. Усу нами проанализировано россыпное золото из делювиально-аллювиальных отложений и из протолок метасоматитов месторождения Таборное, предоставленное А.П. Смеловым (496.85 мг) и В.Г. Гадиятовым (8 мг). Детально изучены типоморфные признаки россыпного золота – морфология, гранулометрия, химический состав, внутреннее строение и микровключения. Анализ химического состава, внутреннего строения золота и микровключений проводился в полированных шашках при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6480 LV (аналитик С.К. Попова, ИГАБМ СО РАН). По гранулометрии россыпное золото представлено фракциями (мм): +0.5-1.0 – 30% (154.5 мг); +0.25-0.5 – 68% (339.6 мг); +0.1-0.25 – 0.7% (1.85 мг); –0.1 – 0.3% (0.9 мг). Следует отметить, что резкое уменьшение количества золота фракций менее 0.25 мм связано с тем, что проба взята из концентрата винтового сепаратора, где мелкий шлик сбрасывался в хвосты. Основная часть изученного золота (до 80 %) практически не окатанная, т.е. имеет рудный облик, и лишь 20 % представлено хорошо окатанными золотинами (рис. 1).

Золото рудного облика (слабоокатанное) до 80% представлено пластинчатыми, комковидными, губчатыми и бесформенными разновидностями, реже продолговатыми и дендритовидными формами, поверхность которых в основном мелкоямчатая и бугорчато-ямчатая (рис. 1, а-е). Золото находится в основном в сростках с многочисленными мельчайшими кристалликами ортоклаза со сглаженными выступами грязно-розового, бордово-коричневого цвета, реже с дымчато-белым кварцем (1, а-з). Нередко встречаются золотины, облепленные серым рыхлым материалом или плотно покрытые гидроксидами железа. В шликсе встречаются единичные дендритовидные золотины с сохранившимися

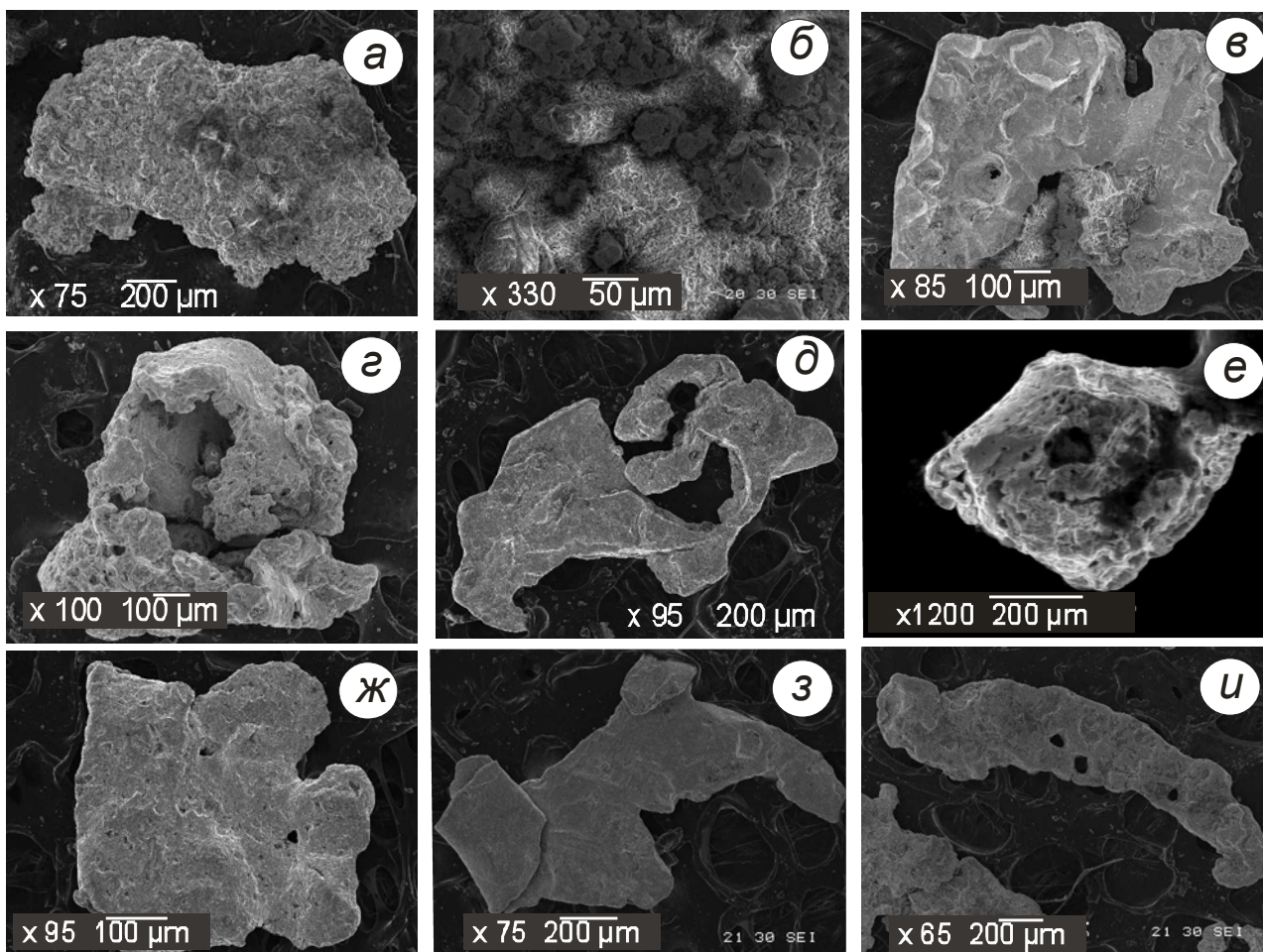


Рис. 1. Морфология россыпного золота
a-e – слабоокатанное рудного облика, *ж-и* – хорошо окатанное.

гранями роста (рис. 1, д), иногда отмечаются зерна (фракция -0.1 мм), обладающие правильными морфологическими формами (рис.1, е). *Губчатое золото* с ямчато-бугорчатой поверхностью имеет микропористое строение, поры в золоте как округлой, так и угловатой формы (рис. 2, ж). По мнению С.В. Седенко [2001] образование таких пор могло происходить за счет выщелачивания вещества замещаемых минералов под воздействием золотоносных растворов. Пробность золота рудного облика варьирует от 780 до 950‰ (в среднем 860‰). В химическом составе золота выявлена только примесь Ag. В пределах одного зерна нередко выявляется разнофазное золото с дисперсией пробности от 730 до 999‰ (Ag от 0 до 27.61%). Чаще встречается две фазы, иногда четыре (рис. 2 а, б). Золото рудного облика характеризуется неравномернoзернистым строением (рис. 2 в, г), нередко наблюдаются структуры грануляции и дезинтеграции. Также наблюдаются высокопробные обособления и весьма высокопробные (Au – 999‰) межзерновые прожилки, иногда разрастающиеся в межзерновых пространствах (рис. 2 в, д). Для золота рудного облика образование высокопробных оболочек не установлено. В золоте рудного облика выявлены микровключения породообразующих минералов (КПШ, кварц, кальцит), сульфидов (в основном пирит, реже арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит), теллуридов, а также рутила, циркона и минералов со Sr, Nb и редкоземельными элементами (La, Ce). В плотных образованиях гидрооксидах железа (гетит, гидрогетит) отмечается примесь V (0.54-2.76%). Пирит образует мельчайшие включения размером 3-10 мкм идиоморфной шестигранной (рис.2 з, u) или неправильно-угловатой формы, в его составе иногда присутствует примесь As (1.28-3.29%). Микровключения теллуридов представлены в основном округлыми или неправильными формами размером не более 20 мкм (рис. 2 з).

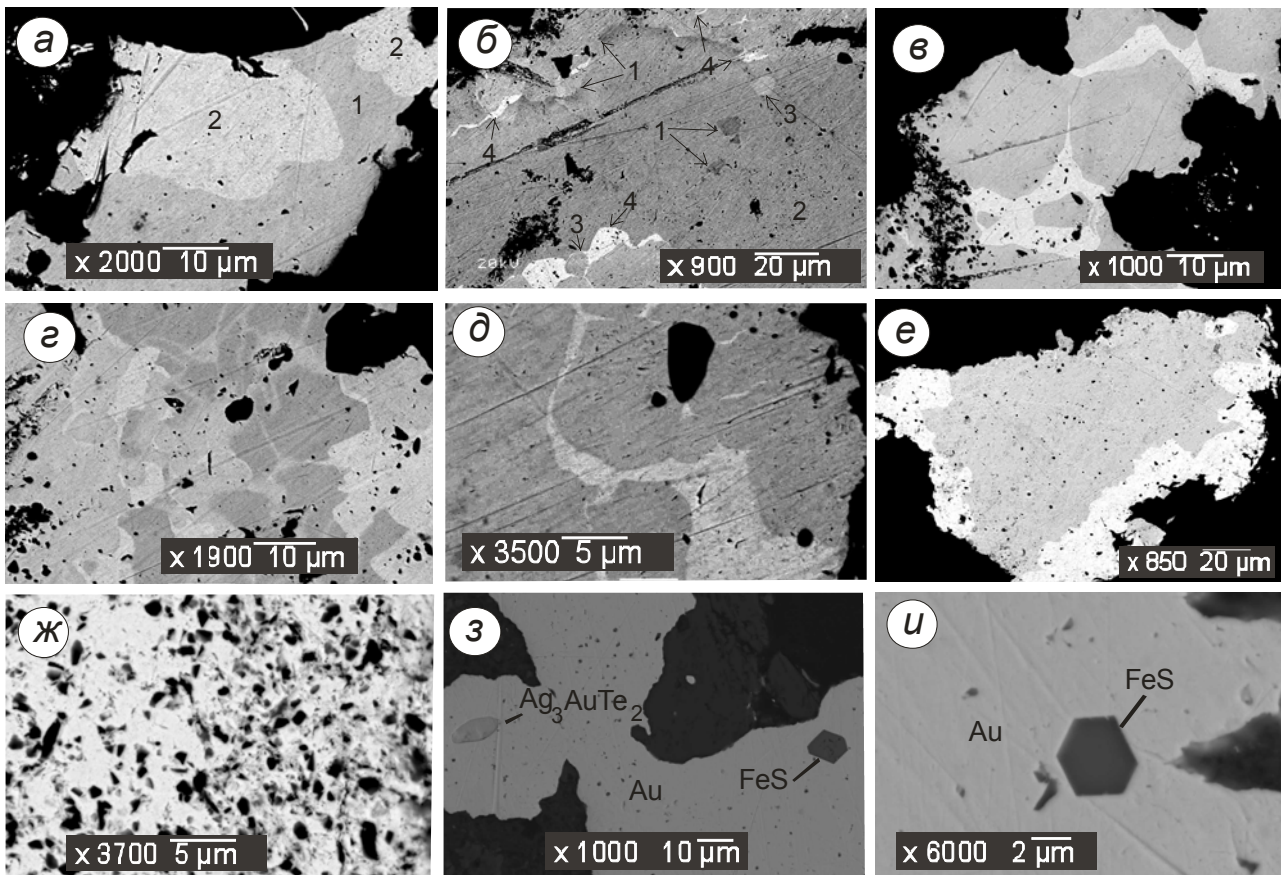


Рис.2. Внутренние особенности строения и микровключения в россыпном золоте.

Монтир. шашка (а-ж – Травление $\text{HCl}+\text{CrO}_3$)

а-б – разнофазное золото, содержание Ag: а: 1 – 7.75%, 2 – 0%;

б: 1 – 17.74%, 2 – 16.35%, 3 – 11.96%; 4 – 0%; в-е – внутренние структуры:

в, д – межзерновые прожилки, в, г – неравномернозернистое строение, е –

высокопробная оболочка; ж – пористость в золоте; з, и – микровключения:

з – теллурид, з, и – пирит

В целом, в результате изучения типоморфных признаков россыпного золота рудного облика бассейна р. Усу и сопоставления его с первичным золотом из зоны метасоматоза и гипергенеза обнаружено, что минеральный состав микровключений (пирит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, КПШ, кварц), выявленный в золоте рудного облика, идентичен минералам из зон метасоматических изменений. Выявленная совокупность минералого-геохимических особенностей россыпного золота рудного облика позволяет утверждать, что его образование связано с мезозойскими гидротермально-метасоматическими процессами, а не с поступлением из позднепротерозойских толщ конгломератов.

Хорошо окатанное золото (20%) представлено тонкопластинчатыми, пластинчатыми и лентовидными формами, реже дендритовидными и продолговатыми (рис. 1 ж-и). Поверхность металла тонко- и грубошагреневая с характерным блеском, нередко золотины имеют «измятый» вид. Цвет от желтого до соломенно-желтого. Иногда на золотилах наблюдаются незначительные пленки гидрооксидов железа. Пробность хорошо окатанного золота варьирует от 724 до 950‰ (сред. 860‰). В химическом составе окатанного золота выявлена только примесь Ag. В этом золоте, как и в рудном из зон гидротермально-метасоматических изменений, установлены микровключения пирита, сфалерита, рутила, КПШ, кварца и др.). В хорошо окатанном золоте выявлены лишь незначительные преобразования внутреннего строения – тонкие фрагментарные высокопробные оболочки (1-5 мкм, редко до 20 мкм) и первичное монозернистое строение (рис. 2 е), характерные для

золота из зон метасоматоза. Следует отметить, что для золота из древних золотоносных коллекторов свойственно значительное преобразование внутреннего строения. Как правило, в нем наблюдаются высокопробные оболочки мощностью более 20 мкм, линии деформации и полная рекристаллизация [Никифорова и др., 2011]. В целом, по комплексу выявленных типоморфных признаков хорошо окатанное россыпное золото не отличается от золота из зон метасоматоза, что свидетельствует о его поступлении в аллювий не из золотоносных конгломератов.

Таким образом, изучение типоморфных особенностей россыпного золота бассейна р. Усу Южно-Угуйского района позволяет сделать вывод, что россыпное золото, как слабо окатанное рудного облика, так и хорошо окатанное, обладают сходными типоморфными признаками и, следовательно, имеют единый золоторудный источник. Комплекс выявленных минералого-геохимических признаков россыпного золота однозначно указывает на образование россыпной золотоносности бассейна р. Усу за счет поступления металла из зон гидротермально-метасоматического оруденения, а не за счет древних золотоносных коллекторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 12-05-98500-р_восток_a.

Литература

Двуреченская С.С., Кряжев С.Г. Минералого-геохимические особенности пород и руд месторождения Таборное (западная часть Алданского щита) // Руды и металлы. 2005. № 4. С.12-18.

Никифорова З.С., Герасимов Б.Б., Тулаева Е.Г. Генезис золотоносных россыпей и их возможные источники (восток Сибирской платформы) // Литология и полезные ископаемые. 2011. №1. С. 21-35.

Седенко С.В. Новый гидрогетит-кварц-калишпатовый тип мезозойского золотого оруденения Южно-Угуйского района (западная часть Алданского щита). Дис. ...канд. геол.-мин.наук. Москва. 2001. – 147 с.

ТИПИЗАЦИЯ ЗОЛОТОГО ОРУДЕНЕНИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ГИС

Горячев Н.А.

СВКНИИ ДВО РАН, г. Магадан, e-mail: goryachev@neisri.ru

Создание ГИС, являющихся основой информационного обеспечения традиционных и вновь возникающих задач в геологической отрасли, осложняется не только и не столько неполнотой наших знаний о предмете исследований, сколько трудностью сбора и обобщения фактических данных, хранящихся в многочисленных изолированных локальных базах данных и различных публикациях. Любая ГИС – это система, в которой максимально должен быть учтен весь накопленный современный уровень геологических знаний, не преломленных через призму каких-либо геодинамических, металлогенических и иных концепций, что особенно важно при создании ГИС, посвященных рудным месторождениям. При этом наиболее важна подготовка геологической основы проекта, обеспечивающей максимально однозначную интерпретацию основных понятий и геологических данных, характеризующих месторождения. Объекты должны описываться однотипно (стандартно), сведения должны отвечать требованиям понятийной совместимости, должна быть предусмотрена классификация данных по уровням иерархии – локальные, региональные [Наумова, 2008; Горячев и др., 2008]. Отсюда следует одна из важнейших проблем – проблема типизации рудных месторождений, постоянно находящаяся в центре внимания всех, кто занимается изучением рудных месторождений, и, вероятно, в силу этого, до сих пор не поддающаяся

необходимой для ГИС унификации. При работе по созданию ГИС «Благороднометалльное оруденение Магаданской области» [Голубенко и др., 2010], нам пришлось вплотную заняться этой проблемой и разработать систематику золотого оруденения, специально ориентированную для разработки такой ГИС, которой и посвящено данное сообщение.

Систематики золоторудных месторождений [Петровская, 1973; Ивенсен, Левин, 1975; Моисеенко, 1977; Фирсов, 1985; Некрасов, 1991; Goldfarb, 1997; Goldfarb et al., 1998; Kerrich et al., 2000 и др.; Константинов и др., 2000; Гамянин, 2001; Шило, 2002; Амузинский, 2005; Спиридонов и др., 2006; Геодинамика..., 2006; Сидоров и др., 2011], опираясь на разные принципы, во многом противоречат друг другу. Все это отражает существующий кризис рудноформационного анализа в целом, недаром появились представления о генетических или рудообразующих системах [Константинов, 1984; Сафонов, 2004]. Именно, опираясь на генетические магматогенно-гидротермальные системы, проводится систематика золоторудных месторождений связанных с гранитоидами, на территории Аляски и Юкона [Newberry et al., 1995; Lang et al., 2000] и в целом для золоторудных систем такого рода [Thomson et al., 1999; Lang, Baker, 2001]. Анализ сложившейся ситуации в области рудноформационного анализа привел нас к выводу о необходимости систематизации золотого оруденения по ведущим типам месторождений [Очерки..., 1994] или генетическим и минеральным типам жил [Горячев, 1998, 2003], к которым добавились известные золото-антимонитовые месторождения [Goryachev, Edwards, 1999]. Одновременно, золото-редкометалльный тип претерпел весьма существенные изменения [Горячев, Гамянин, 2006], фактически объединив собой золоторудные месторождения, связанные с гранитоидами (золото-редкометалльно-кварцевые, золото-скарновые и золото-грейзеновые) в едином золото-висмутовом типе.

Как известно, месторождения должны подразделяться на типы по следующим основаниям: (1) в соответствии с их появлением в определенных геологических обстановках; (2) по устойчиво повторяющимся минеральным ассоциациям руд, с определенными количественными соотношениями минералов; (3) по характеру околорудных изменений; (4) по устойчивости связей самородного золота с отдельными минералами или минеральными ассоциациями и/или Au с другими минералообразующими элементами, такими, как As, Sb и Bi. В данном контексте тип золоторудного месторождения подобен понятию золоторудной формации, что сближает выработанные в России устойчивые группировки золоторудных месторождений (формации) с подходами к систематике через типовые месторождения, до недавнего времени общепринятой в среде североамериканских геологов. Это нашло отражение в новой классификации рудных месторождений Дальнего Востока [Геодинамика..., 2006]. Однако, она хороша как составная часть общей классификации рудных месторождений, но для систематики месторождений золота в целях ГИС является все же громоздкой и требует упрощений. Возможно, более продуктивным явится подход по выделению золоторудообразующих эндогенных систем, который, однако, еще требует дальнейшей разработки. Здесь также уместно вспомнить работы Ф.Н.Шахова [1964, 1966], предположившего, что классификация рудоносных жил должна исходить из систематики продуктов деятельности единой постмагматической, или гидротермально-метаморфической, системы, а дальнейшее ее расчленение должно опираться на группировку по геохимическим формациям.

В месторождениях благородных металлов, где главными металлами являются либо только золото, либо золото и серебро, постоянно присутствуют (в переменных количествах, но не преобладающих) элементы двух триад: As-Sb-Bi и S-Se-Te. При этом, для любой собственно золоторудной минерализации характерны два типа Au: «невидимое» субмикроскопическое в ранних сульфидах, сульфоарсенидах и арсенидах железа и позднее в самородной форме. Преобладание той или иной формы определяет активность SiO₂, S и As в процессе минералообразования. При этом весьма важной является роль химических свойств указанных выше элементов в формировании геохимических ассоциаций, что проявляется в разнообразии продуктивных минеральных ассоциаций, в существовании разных минералого-

геохимических типов, возникших при определенных физико-химических условиях их формирования.

Таким образом, если исходить из принципов устойчивости минерального состава и связей золота с определенными минералами и элементами, а также применяя геохимический принцип по ведущим рудным элементам, заложенный в классификациях многих исследователей и наиболее ярко выраженный в систематике И.Я.Некрасова [1991], с учетом морфолого-генетического принципа месторождения Au можно сгруппировать в золото-кварцевый (жильный, штокверковый-дайковый, минерализованных зон дробления и смятия), золото-висмутовый (жильный, штокверковый, скарновый, грейзеновый, порфиновый), золото-серебряный (жильный и прожилково-вкрапленных зон), золото-сульфидный вкрапленный и золото-сурьмяно-ртутный (жильный и метасоматический) типы оруденения [Горячев, 2006]. Выделенные типы месторождений устойчивы в пространстве и независимы от состава вмещающих пород. Однако для целей ГИС и такая классификация ограниченно годна, поскольку она в определенной степени субъективна и опирается на многочисленные разнотипные критерии, которые трудно учесть при разбраковке объектов, на которых исследования не проводились.

Таблица

Типизация золотого оруденения для целей ГИС

Геохимический тип		Формационный тип		Структурно-морфологический тип		Примеры (Восток России)
1	Золотой	1.1	Золото-кварцевый	1.1.1	Ж	Светлое
				1.1.2	Д	Утинское
				1.1.3	МЗС	Нежданника
		1.2	Золото-сульфидно-вкрапленный	1.2.1	В	Дегдекан
				1.2.2	ПВ	Павлик
				1.2.3	ЖВ	Наталка
2	Золото-висмутовый	2.1	Арсенид-сульфо-арсенидный	2.1.1	ЖВ	Чепак, Чистое
				2.1.2	МЗ	Кандидатское
		2.2	Теллуридно-сульфо-теллуридный	2.2.1	Ж	Эргеляхское
				2.2.2	МЗ	Мякитское
		2.3	Висмутин-карбонатный	2.3.1	Ж	Кировское
				2.3.2	МЗД	Аркачан
3	Золото-серебряный	3.1	Золотой	3.1.1	Ж	Кубака
				3.1.2	ПВ	Джультта
		3.2	Золото-серебряный	3.2.1	Ж	Карамкен
				3.2.2	ПВ	Аган, Покровское
		3.3	Серебро-золотой	3.3.1	Ж	Дукат
				3.3.2	ПВ	?
4	Золото-сурьмяно-ртутный	4.1	Золото-антимонитовый	4.1.1	Ж	Туган
				4.1.2	ПВ	Майское (?)
				4.1.3	МЗС	Сарылах
		4.2	Золото-антимонит-киноварный	4.2.1	Ж	?
				4.2.2	ПВ	Арбат? Гал-Хая
				4.2.3	МЗС	Кючюс
		4.2.4	Д	Крохалиная		

Примечание: Д – дайковый; Ж – жильный, ПВ - прожилково-вкрапленный, ЖВ – жильно-вкрапленный, МЗ – метасоматических залежей, минерализованных зон дробления (МЗД) или смятия (МЗС).

Геологические особенности Северо-Востока России предопределили широкое развитие в его структурах разных месторождений и рудопроявлений благородных металлов (~1000 объектов), в т.ч. и мирового класса (Наталка, Нежданнинское, Сарылах, Сентачан, Купол, Дукат). Анализ геолого-структурных и минералого-геохимических признаков этих объектов, с учетом приведенного выше обзора, показал возможность выделения трех иерархических уровней, не связанных с положением месторождений в региональных структурах: геохимического или металлогенического (1), формационного (2) и структурно-морфологического (3). Типизация проведена нами, исходя из понятия геохимического типа как главного таксона и подтипов двух уровней – минералого-геохимического и структурно-морфологического. Это разделение дополняется данными по типоморфизму главных минералов руд и геохимическим характеристикам руд и околорудных измененных пород.

Первый уровень – геохимический или металлогенический. Вся совокупность золоторудных месторождений разделяется на четыре типа по значению того или иного элемента в рудах: собственно золотой, золото-висмутый, золото-серебряный и золото-сурьяно-ртутный (таблица). Присутствие As (арсенопирит, реже леллингит и блеклые руды) во всех этих типах не позволяет использовать его в качестве классификационного таксона данного уровня, а вот по наличию высоких концентраций Bi, Ag, Sb и Hg (фактически промышленных) месторождения достаточно четко разделяются и могут быть легко классифицированы непосредственно на предварительном этапе. Здесь следует отметить, что если в рудах установлен факт присутствия промышленных концентраций цветных металлов, отнесение их к собственно золотым требует уточнения.

Второй уровень самый сложный, поскольку основан, прежде всего, на различиях в вещественном составе руд. Фактически – это минеральные типы, выделяемые во многих классификациях как самостоятельные формации. Отсюда и название этого уровня – «*формационный*» тип. Исходя из устоявшихся представлений, нами выделяются следующие формационные типы собственно золотых месторождений: золото-кварцевый (по преобладанию кварца в рудах и промышленному значению только Au) и золото-сульфидно-вкрапленный (преобладание пирит-арсенопиритовой вкрапленности во вмещающих породах, при заметно подчиненном количестве кварца в жильной фации). Золото-висмутый тип разделяется на обоснованные нами ранее [Горячев, Гамянин, 2006] арсенид-сульфоарсенидный, теллуридно-сульфотеллуридный и висмутин-карбонатный формационные типы, в которых количество жильных минералов широко варьирует (95-35%). Золото-серебряные месторождения традиционно нами разделяются на золотой, золото-серебряный и серебро-золотой формационные типы по Au/Ag отношению в рудах [Сидоров, 1978]. Конечно, это некоторое отступление от минерального принципа, но заметной минеральной дифференциации в рудах данного типа не наблюдается, а выявление существующей требует весьма тонких исследований [Горячев и др., 2010]. Золото-сурьяно-ртутный тип подразделяется, опять же традиционно, на золото-антимонитовый и золото-антимонит-киноварный формационные типы, в достаточно полном объеме охарактеризованные в литературе [Бергер, 1978; Индолев и др., 1980].

Третий уровень представлен структурно-морфологическими типами, традиционными для любых месторождений. К ним отнесены собственно жильный, вкрапленные, прожилково-вкрапленный и жильно-прожилковый типы. Несколько особняком стоит дайковый тип, специфичный для золото-кварцевого и золото-антимонитового формационных типов. Он выделен отдельно, поскольку сама дайка, вмещающая жильно-прожилковую и вкрапленную минерализацию, является рудным телом, что легко определяется. Аналогично следует отметить и тип минерализованных зон смятия и дробления, достаточно четко структурно отделенный.

Представленная систематика на наш взгляд достаточно адекватно характеризует всю совокупность месторождений золота и позволяет без существенных потерь формализовать как авторские наблюдения, так и литературные данные, с последующей обработкой их методами ГИС-технологий. Увязка выделенных типов и подтипов с особенностями

геологического строения территорий, характером вмещающих толщ и сопутствующего магматизма и метаморфизма должна проводиться через перекрестный анализ соответствующих слоев ГИС уже ее методами.

Литература

Амузинский В.А. Металлогенические эпохи и золотоносность рудных комплексов Верхоянской складчатой системы. – Якутск: Изд-во ЯГУ, 2005. – 247 с.

Бергер В.И. Сурьмяные месторождения. – Л.: Недра, 1978. – 296 с.

Гамянин Г.Н. Минералого-генетические аспекты золотого оруденения Верхояно-Колымских мезозойд. – М.: ГЕОС, 2001. – 222 с.

Геодинамика, магматизм и металлогения Дальнего Востока России /Ханчук А.И. и др./ Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн.1. С.1-572. Кн.2. С. 573-981.

Голубенко И.С., Палымский Б.Ф., Горячев Н.А., Зинкевич А.С., Лямин С.М. Разработка ГИС благороднометалльных месторождений Магаданской области // Вестник СВНЦ ДВО РАН, 2010. № 1. С. 57-62

Горячев Н.А. Геология мезозойских золото-кварцевых жильных поясов Северо-Востока Азии. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1998. – 210 с.

Горячев Н.А. Золоторудообразующие системы орогенных поясов // Вестник СВНЦ ДВО РАН, 2006. №1. С. 2-16

Горячев Н.А. Происхождение золото-кварцевых жильных поясов Северной Пацифики. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2003. – 143 с.

Горячев Н.А., Волков А.В., Гамянин Г.Н., Сидоров А.А., Савва Н.Е., Округин В.М. Au-Ag оруденение вулканогенных поясов Северо-Востока Азии //Литосфера. 2010. № 5. С. 36-50

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н. Золото-висмутовые (золото-редкометалльные) месторождения Северо-Востока России: типы и перспективы промышленного освоения // Золоторудные месторождения Востока России. Магадан: СВНЦ ДВО РАН. 2006. С. 50-62

Горячев Н.А., Голубенко И. С., Палымский Б.Ф., Зинкевич А.С. ГИС в геологических исследованиях Северо-Востока // Открытое образование. № 4 (69). 2008. С. 73–78.

Ивенсен Ю.П., Левин В.И. Генетические типы золотого оруденения и золоторудные формации // Золоторудные формации и геохимия золота Верхоянско-Чукотской складчатой области. М.: Наука, 1975. С.5-120.

Индолев Л.Н., Жданов Ю.Я., Суплецов В.М. Сурьмяное оруденение Верхоянской провинции. – Новосибирск: Наука, 1980. – 232 с.

Константинов М.М. Генетические системы золоторудных месторождений. // Докл. АН СССР, 1984. Т.275. № 3. С.696-699.

Константинов М.М., Некрасов Е.М., Сидоров А.А., Стружков С.Ф. Золоторудные гиганты России и Мира. – М.: Научный мир, 2000. – 272 с.

Моисеенко В.Г. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. – М.: Наука, 1977. – 304 с.

Наумова В.В. Концепция создания региональных геологических ГИС на примере ГИС «Минеральные ресурсы, металлогенезис и тектоника Северо-Восточной Азии». – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 138 с.

Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. – М.: Наука, 1991. – 302 с.

Очерки металлогении и геологии рудных месторождений. – Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 1994. – 107 с.

Петровская Н.В. Самородное золото. – М.: Наука, 1973. – 348 с.

Сафонов Ю.Г. Процессы образования золоторудных месторождений. // Проблемы рудной геологии, петрологии, минералогии и геохимии. – М.: ИГЕМ РАН, 2004. С. 99-129.

Сидоров А.А. Золото-серебряная формация Восточно-Азиатских вулканогенных поясов. – Магадан: СВКНИИ ДВНЦ АН СССР, 1978. – 350 с.

Сидоров А.А., Старостин В.И., Волков А.В. Рудноформационный анализ. – Москва: МАКС Пресс, 2011. – 180 с.

Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. – Новосибирск: Академическое издательство «ГЕО», 2006. – 291 с.

Фирсов Л.В. Золото-кварцевая формация Яно-Колымского пояса. – Новосибирск: Наука, 1985. – 217 с.

Шахов Ф.Н. Геология жильных месторождений. – М.: Наука, 1964. – 221 с.

Шахов Ф.Н. Принцип формаций в систематиках месторождений созданных горячими растворами // Эндогенные рудные формации Сибири и Дальнего Востока, Новосибирск: Наука, 1966. С. 41-46

Шило Н.А. Учение о россыпях. 2-ое изд. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 576 с.

Goldfarb R.J. Metallogenic evolution of Alaska // Economic Geology Monograph 9. 1997. P. 4-34.

Goldfarb R.J., Phillips G.N., Nokleberg W.J. Tectonic setting of synorogenic gold deposits of the Pacific Rim // Ore Geology Reviews. V.13. 1998. P. 185-218.

Goryachev N.A., Edwards A.C. Gold Metallogeny of North-East Asia. // Proceedings of the PACRIM'99 Congress. AusIMM Publication Series 4/99. P. 287-302 .

Kerrick R., Goldfarb R., Groves D., Garwin S., Jia Yiefei. The characteristics, origins, and geodynamic settings of supergiant gold metallogenic provinces // Science in China (series D). Vol.43 Supp., 2000. P. 1-68

Lang J.R., Baker T. Intrusion-related gold systems: the present level of understanding. // Mineralium Deposita, 2001. V. 36. P. 477-489

Lang J.R., Baker T., Hart C.J.R., Mortensen J.K. An exploration model for intrusion-related gold systems // SEG Newsletter. 2000. № 40. P. 6-15.

Newberry R.J., McCoy D.T., Brew D.A. Plutonic-Hosted Gold Ores in Alaska: Igneous vs. Metamorphic Origins // Resource Geology Special Issue. 1995. № 18. P.57-100.

Thomson J.F.H., Sillitoe R.H., Baker T., Lang J.R., Mortensen J.K. Intrusion-related gold deposits associated with tungsten-tin provinces. // Mineralium Deposita, 1999. V. 34. P. 323-334.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ И УГЛЕРОДИЗИРОВАННЫХ УЛЬТРАБАЗИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА

**Жмодик¹ С.М., Миронов А.Г.², Немировская¹ Н.А., Белянин¹ Д.К., Айриянц¹ Е.В.,
Киселева¹ О.Н., Жмодик¹ А.С.**

¹*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: zhmodik@igm.nsc.ru*

²*Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ*

Повышенный интерес исследователей к породам, содержащим в своем составе углерод, закономерен. Во многих случаях с углеродистыми образованиями в тесной пространственной связи находятся крупные месторождения благородных и цветных металлов. Несмотря на достаточно длительную историю изучения природы, условий формирования, источников углерода и рудного вещества в углеродистых породах, остается достаточно много вопросов, хотя результаты исследований современного океанического вулканогенно- и гидротермально-осадочного рудообразования прояснили многие стороны этой проблемы. По-прежнему существует два принципиально различных взгляда на природу углеродистого и рудного вещества в металлоносных черных сланцах – экзогенный и эндогенный, с большим числом вариантов. Причем многие исследователи придерживаются одной из крайних точек зрения.

В юго-восточной части Восточного Саяна широко распространены черные сланцы, выделяемые в составе иркутской, ильчирской, дабанжалгинской, барунгольской, дибинской,

оспинской свит и зоны углеродизации среди ультраосновных пород ильчирского комплекса (а также гранитов и альбититов) Оспинско-Китойской и Харанурской офиолитовых пластин. Углеродистые отложения распространены в разных геологических ситуациях, сформированы в различных геодинамических обстановках и относятся к четырем формационным типам: терригенно-углеродистому, карбонатно-углеродистому, кремнисто-углеродистому и вулканогенно-углеродистому [Созинов и др., 1983]. Черные сланцы иркутной свиты являются составной частью преимущественно карбонатных отложений, сформировавшихся на неоархейском-палеопротерозойском фундаменте Гарганской глыбы в условиях континентальной окраины и, вероятно, частично в океанической обстановке. Углеродистые сланцы ильчирской и оспинской свит (а также, по-видимому, дибинской) неопротерозойского возраста входят в состав офиолитовой ассоциации и представлены углеродисто-терригенным и углеродисто-вулканогенным формационными типами. Углеродисто-кремнистые образования дабанжалгинской свиты распространены в карбонатных отложениях нижнего палеозоя в Окинской структурно-формационной зоне и представляют собой глубоководные отложения задугового бассейна. Уверенно разделить углеродистые сланцы ильчирского и иркутного уровней достаточно трудно в связи со сложной покровной тектоникой, проявленной в этом районе. К иркутной свите отнесены высококальциевые углеродистые сланцы, обнаруженные на участках Водораздельный, Снежный и других на правом и левом бортах р. Урик (Боксон-Гарганская зона).

Углеродистые породы в карбонатных отложениях дабанжалгинской свиты слагают отдельные горизонты (до 200 м мощностью), линзы, желваки и другие тела часто неправильной формы (1-30 м). По составу – это углеродистые кремни (фтаниты), углеродисто-кремнистые и углеродисто-глинисто-кремнистые сланцы существенно серицит-кварцевого, хлорит-серицит-кварцевого (иногда с биотитом и амфиболом) состава. Метаморфизм в целом не превышает мусковит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации, хотя в участках проявления контактового метаморфизма фиксируется амфибол-роговиковая фация с биотитом, кордиеритом, алмандином. Содержания органического углерода умеренные (0.8-2.2 мас.%), однако в отдельных горизонтах его количества достигают 19 мас.%. Сульфиды развиты очень слабо (~0.5 %) или отсутствуют вообще. Характерной особенностью углеродисто-кремнистых отложений, относимых к дабанжалгинской свите, является их частая приуроченность к «мусорным» образованиям (олистостроме), пространственно связанным в северной, северо-восточной и южной частях Окинской зоны с базит-ультрабазитовыми ассоциациями Эхе-Шигнинской офиолитовой ветви и «массивами» типа Хурай-Жалгинского, а также с зонами высокобарического метаморфизма.

Углеродистые сланцы другого уровня входят в состав ильчирской толщи, располагающейся в основании офиолитового покрова в виде отдельной чешуи. Наиболее интересными в металлогеническом отношении оказались углеродистые отложения нижней пластины офиолитового покрова. Как показано в работе [Добрецов и др, 1988], покров находится в опрокинутом залегании и имеет трехчленное строение. В нижней пластине фиксируются меланжево-олистостромовые горизонты с олистолитами — производными офиолитовой ассоциации. В целом в разрезе пластины преобладают разнообразные сланцы (кварц-хлорит-серицитовые, кварц-амфибол-сланцевые) с отдельными прослоями песчаников, с горизонтами и линзами углеродисто-кремнисто (кварц)-сланцевых пород. Отложения этой пластины обнажаются в виде полос или зон (реликтов) вблизи Гарганской глыбы часто совместно с телами гипербазитов. Метаморфизм пород в пределах зон значительно меняется, увеличиваясь от серицит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации с пиритом в западной части региона (р. Бол. Бутугол, р. Самарта, оз. Ильчир) до биотитовой субфации с амфиболом и гранатом в северо-восточной части (Ольгинская зона). Углеродистые образования в этом случае служат средой, цементирующей олистолиты карбонатных и вулканогенных пород, песчаников и кварцитовидных (кремнистых) пород (реки Бутугол, Урик и др.). Кроме того, углеродистые сланцы распространены в виде отдельных пачек (до 200 м) или прослоев (2-50

м) в нижних частях толщи совместно с карбонатными сульфидизированными метапесчаниками и хлорит-серицитовыми сланцами. В верхней части свиты развиты метавулканиды основного состава. Сланцы этой части свиты по составу являются углеродистыми: кварц-серицитовыми, кварц-серицит-хлоритовыми, кварц-серицит-карбонатными, кварц-биотитовыми, кварц-амфиболовыми с переменным количеством пирита и пирротина. Метаморфизм пород нарастает к северу региона от серицит-хлоритовой до мусковит-биотитовой субфации зеленосланцевой фации. Характерной чертой отложений этого уровня является наличие горизонтов, линз или зон сульфидизации пирит-пирротинового состава, протягивающихся с перерывами на значительные расстояния (до 7-10 км). В сульфидных горизонтах главными минералами являются пирротин и пирит (5-65 %), а также углеродисто-кремнистый материал с переменным количеством кварца, хлорита, мусковита, биотита, амфибола и граната в зависимости от степени метаморфизма пород толщи. Практически все типы углеродистых отложений, за редким исключением, содержат невысокие количества $C_{орг.}$ от 0.5-1% до 6-7.5%.

Для всех разновидностей углеродисто-кремнистых пород дабанжалгинской свиты (углеродистые кремни, углеродисто-кремнистые сланцы, углеродисто-глинисто-кремнистые сланцы) характерны повышенные содержания U, Au, Ag, Pt, Pd, Mo, V, P, Cu. Их количества в 5-10 раз превышают таковые для других черносланцевых отложений Восточного Саяна и Северного Прибайкалья. В отдельных горизонтах (линзах) устанавливаются аномально высокие концентрации $C_{орг.}$ (19-24 мас.%), Mn (2-3 мас.%), Ni (до 400 г/т), P (до 18 мас.% в линзах ураноносных фосфоритов). В целом для углеродистых пород свиты наиболее типичными ассоциациями элементов, выделенными на основе корреляционного и факторного анализов, следует считать: Au-U, Au- $C_{орг.}$, Th-K, $C_{орг.}$ -Mo-Ag, Ni-Co-Cu-Sn. Корреляционная связь урана и золота, а также Rb/Sr < 1 обнаруживается практически во всех выделенных типах углеродистых образований дабанжалгинской свиты.

Углеродистые сланцы ильчирской толщи отличаются пониженными или близкими к кларку осадочных пород содержаниями большинства элементов, за исключением Au (КК=10n) и в меньшей мере Ag. Высококалиевые сланцы иркутской свиты характеризуются повышенными концентрациями Au, Ag, V, Mo, Zr, а для некоторых разновидностей углеродистых сланцев, кроме того, и U, Ni, Co, Cu. В целом этот тип углеродистых отложений имеет промежуточные значения концентраций U, V, Mo, Ag по сравнению с углеродисто-кремнистыми породами дабанжалгинской свиты и черными сланцами ильчирской свиты. По данным факторного анализа группы коррелирующих элементов составляют: U-Th-K, Au-Ag-V-Co, Au-Ni-Cr. Среди углеродистых отложений ильчирской толщи отдельные горизонты (или линзы) обогащены $C_{орг.}$ (до 22 мас.%), V (до 5000 г/т), U (до 25 г/т), Zr (до 300 г/т), Y (до 150 г/т).

Изучение углеродизированных ультрабазитов (УУ) Оспинско-Китойского района свидетельствует о том, что описанные М.Ф. Шестопаловым [1938] «УУ являются уникальными образованиями... среди гипербазитов складчатых областей» [Пинус, Колесник, 1966; Летников и др., 1996]. Несомненно, что УУ являются эндогенными образованиями, резко отличающимися от расположенных вблизи (~ 300-500 м) углеродистых сланцев оспинской (ильчирской и других) свиты, как по условиям залегания и составу вмещающих пород, так и по минералого-геохимическим и изотопным характеристикам. Можно предполагать частичное участие черных сланцев оспинской свиты в качестве источника углерода при формировании УУ. Во всяком случае, изотопный состав углерода углеродизированных гранит-порфиров, расположенных в непосредственной близости от УУ, может свидетельствовать об этом.

При рассмотрении вопроса о времени и условиях проявления процесса углеродизации следует иметь в виду следующие факты: 1 – углеродизации подверглись различные породы Оспинско-Китойского района: слабо серпентинизированные ультрабазиты (гарцбургиты, дуниты), серпентиниты, альбититы, гранодиориты; 2 – устанавливается несколько типов пространственного распространения углеродистого вещества (УВ) в породах: равномерно рассеянное в альбититах и гранитоидах, штокверкоподобное в малоизмененных ультрабазитах, гарцбургитах, дунитах, серпентинитах, прожилковое и жильное в

серпентинитах и вторичных дунитах; 3 – изотопный состав углерода УВ различен: в гранитоидах близок к составу УВ черных сланцев, а в ультрабазитах и альбититах отвечает значениям, характерным для корово-мантийного источника углерода; 4 – минеральный состав УВ ультрабазитов представлен графитом, графитоидом, шунгитом, ультрадисперсным графитом, аморфной фазой (sp^3 -гибридизация) и алмазом, которые обнаружены одновременно, как в различных участках, так и в одном образце; 5 – минеральный и геохимический состав УУ резко неоднороден, в пробах, отобранных из жил УУ, в одних случаях фиксируются в значительных количествах арсениды и сульфиды Ni, Fe, Cu, Pb, Zn, циркон, монацит, золото, платиноиды, а в рядом взятых пробах эти минералы не обнаруживаются, несмотря на одинаковый общий химический и минеральный (породообразующие минералы) состав пород; 6 – устанавливается как минимум две стадии серпентинитизации ультрабазитов: первая проявлялась до углеродизации, а вторая её сопровождала. Этот факт отмечался также Г.В. Пинусом [Пинус, Колесник, 1966]; 7 – этап серпентинитизации ультрабазитов, происходящий после углеродизации (или близко одновременно), приводит к перераспределению УВ с обогащением зон на границе жил лизардита и УУ. Это явление было подробно описано ранее [Пинус, Колесник, 1966]; 8 – УУ пространственно связаны с зонами катаклаза, дробления, рассланцевания, трещиноватости, брекчирования и другими структурно ослабленными зонами в пределах северной и южной пластин Оспинско-Китойского района и Хара-Нура; 9 – углеродизация часто сопровождается карбонатизацией с формированием тонких прожилков до относительно крупных тел (метры) магнезитов; 10 – процессы деформации приводят к перераспределению УВ и его обособлению в виде прожилков и жил; 11 – в углеродизированных гипербазитах установлено наличие цирконов, отражающих возраст (определен методом SHRIMP во ВСЕГЕИ) различных пород и комплексов, фрагменты которых были захвачены флюидными потоками, содержащими углерод (CO , CO_2 , CH_4). Надежно выделяются цирконы отражающие возраст основания Гарганской глыбы (2.9-2.7 Ma) и последующих метаморфических процессов (2.6 Ma), офиолитов океанической (1200-1020 Ma) и островодужной (960-900 Ma) стадий, углеродизированных гранитоидов Таинского штока (870-840 Ma, ранее датированные Re-Os методом 860 Ma (по молибдениту Таинского месторождения) [Mironov et al., 2006]. Возраст углеродизации гипербазитов, оцененный в 825-796 Ma, более соответствует времени коллизии Дунжугурской островной дуги и Гарганского микроконтинента [Кузьмичев, 2004]. Эти данные не позволяют связывать время углеродизации ультрабазитов, гранитоидов и альбититов Оспинско-Китойского района со временем формирования графитов Ботогольского щелочного массива или относить гранитоиды, прорывающие ультрабазиты, к огнитскому комплексу; 12 – в составе газовых включений УУ преобладает метан (от 55 до 100 мол.%), а также присутствует азот (от 25 до 44 мол.%). Стенки газовых вакуолей выполнены УВ; 13 – углеродизация гипербазитов сопровождается карбонатизацией (магнезит, доломит), серпентинизацией (антигорит), магнетизацией хромита, в гранитоидах – мусковитизацией и карбонатизацией (кальцит). В тоже время, в УУ присутствуют самородные железо, цинк и аваруйт; 14 – состав редкоземельных элементов в УУ и выделенном УВ, в целом, соответствует или близок мантийному тренду, в то время, как для углеродистых сланцев оспинской свиты характерны островодужные соотношения REE; 15 – в УУ и выделенном УВ установлены высокие содержания Ir, Cr, обнаружены минералы Pt, Pd, золото медистое и ртутистое, а также соединения золота и серебра в различных соотношениях: от кюстелита, до высокопробного золота; 16 – в зонах десерпентинизации рассеянное углеродистое вещество ассоциирует с форстеритом и пироксеном, а также с форстеритом и тальком; 17 – углеродизированные ультрабазиты обогащены рубидием, цезием, барием, иттрием, ниобием, свинцом. Относительно вмещающих пород, углеродизация приводит к увеличению концентраций редкоземельных элементов [Савельева и др., 2004].

В прцессе картирования установлено распространение углеродизации в ультрабазитах Оспинско-Китойского «массива» в зонах преимущественно северо-западного (47.6%),

субмеридионального (23.8%) и субширотного (20.7%) направлений, северо-восточное направление менее проявлено (около 8% от общего числа выявленных зон).

Полученные данные свидетельствуют о существенных различиях в геологической позиции и геодинамических условиях формирования, в природе углеродистого вещества, минералого-геохимических и изотопных характеристиках углеродизированных ультрабазитов и углеродистых металлоносных отложений (черносланцевых толщ) Восточного Саяна [Жмодик и др., 2008].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-05-01164), Президиума СО РАН (ИП 89) и РАН (ОНЗ-5.3).

Литература

Добрецов Н.Л., Беличенко В.Г., Боос Р.Г. и др. Геология и метаморфизм Восточного Саяна. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1988. – 192 с.

Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С. Золотоцентрирующие системы офиолитовых поясов. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео». 2008. – 304 с.

Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. – М.: Пробел-2000, 2004. – 192 с.

Летников Ф.А., Савельева В.Б., Аникина Ю.В., Смагунова М.М. Высокоуглеродистые тектониты – новый тип концентрирования золота и платины // Докл. РАН. 1996. Т. 347, № 6. С. 795-798.

Пинус Г.В., Колесник Ю.Н. Альпинотипные гипербазиты юга Сибири. М.: Наука, 1966. 211 с.

Савельева В.Б., Данилова Ю.В., Данилов Б.С. и др. Геохимия высокоуглеродистых метасоматитов Оспинско-Китойского гипербазитового массива (Восточный Саян) // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. №12. С. 1434-1440.

Созинов Н.А., Горбачев О.В., Сидоренко Св.А. Геохимические особенности углеродистых отложений различных формационных типов. В кн.: Геохимия платформенных и геосинклинальных осадочных пород и руд. – М.: Наука, 1983. С. 245-254.

Шестопалов М.Ф. Ультраосновой массив Китойских Альп Восточного Саяна и связанные с ним месторождения // Сборник работ по камням самоцветам. 1938. Вып. 4. С. 84-100.

Mironov A.G., Stein H., Zimmerman A., Zhmodik S.M. Dating of gold occurrences in the Sayan-Baikal fold belt, Southern Siberia, Russia // In.: Mineral Deposit Research. – Berlin: Springer, 2006. P. 797-799.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ГИС-ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ОЦЕНКЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ РАЙОНОВ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

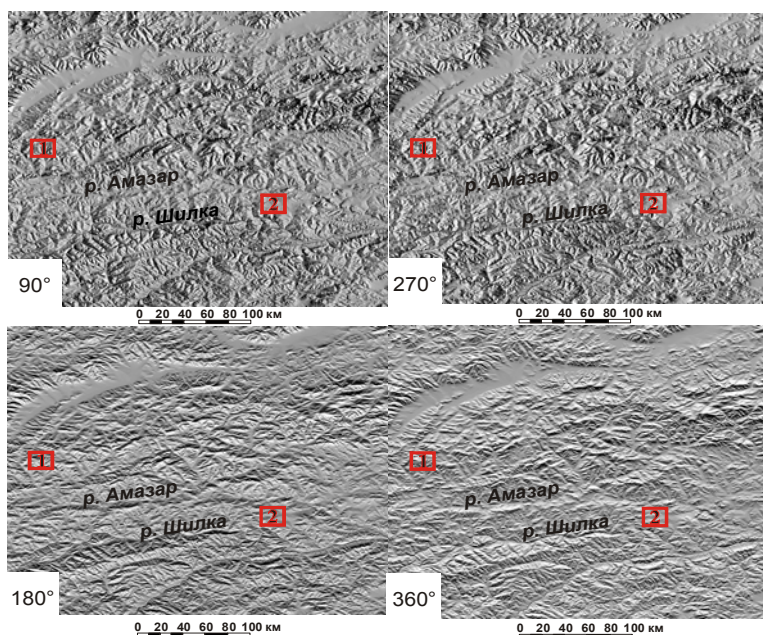
Жмодик С.М., Росляков Н.А., Козаченко И.В., Квасов Г.А.

*Институт геологии и минералогии им. ак. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: zhmodik@igm.nsc.ru*

Геологическая позиция золоторудных районов

Амазарканское золоторудное месторождение находится в Могочинском районе Читинской области РФ, в верховьях р. Амазаркан (рис. 1). Месторождение занимает площадь около 0.3 км². Район представляет собой типичное хорошо расчлененное среднегорье с абсолютными отметками рельефа от 800 до 1250 м. В схеме структурного районирования Восточного Забайкалья Амазарканская рудная площадь расположена в юго-западной части Становой складчатой области в пределах Урюмо-Нюкжинской зоны в центральной части Могочинского выступа. Преобладающую часть рассматриваемой территории занимают архейские глубокометаморфизованные до гранулитовой фации регионального метаморфизма гранулиты и гнейсы амазарканской свиты. Гнейсы очень часто содержат чистый графит в количестве от тонкочешуйчатых выделений до крупных гнезд и прожилков. Вероятно, рассеянное в протосубстрате углеродистое вещество преобразовалось в графит под

воздействием высокотемпературного регионального метаморфизма ($T=650-710^{\circ}$ и $P=6.5-7.5$ Кбар).



Интрузивные породы занимают около 30% площади рассматриваемого района и представлены главным образом гранитоидами амананского ($T-J_1$) и амуджиканского (J_{2-3}) вулканоплутонических комплексов.

Рис.1. Теневая модель рельефа поверхности Амазар-Шилкинского междуречья, построенная цифровой обработкой спектрональных космических снимков Landsat с углом освещения 90° , 180° , 270° и 360° (см. в левом нижнем углу снимка). 1-2. Золотоносные районы: 1 – Амазарканский; 2 – Даван-Холоджиканский.

Большинством исследователей отмечается временная и пространственная связь золотого оруденения с гидротермально-метасоматическими процессами, связанными с малыми интрузиями амуджиканского комплекса [Спиридонов и др., 2006].

Даван-Холоджиканская золотоносная площадь расположена в 180-200 км юго-восточнее Амазарканской (см. рис. 1). Здесь доминируют пологопадающие часто переслаивающиеся породы вулканогенно-осадочного комплекса, состав которого варьирует от конгломератов и брекчий до песчаников, туфоалевролитов и углеродистых алевролитов. Подчиненное значение имеют послонные и секущие граниты.

Теневые модели рельефа поверхности

Построение теневых моделей рельефа поверхности осуществлялось путем обработки цифровой модели рельефа (SRTM DEM), а также геопривязки и оцифровки топографических среднемасштабных карт. Были построены теневые модели рельефа с разрешением 90 м на основе данных радарной съемки с освещением в различных направлениях, что позволяет выявлять разнонаправленные зоны деформаций (см. рис. 1).

Из анализа теневых моделей площади, расположенной между Монголо-Охотской сутурой и Нерча-Тунгирским глубинным разломом, можно сделать следующие выводы.

– Амазарканское месторождение располагается внутри сдвиговой зоны (предположительно левосторонний сдвиг) северо-западного направления (азимут простираения $315-320^{\circ}$). Зона продолжается в юго-восточном направлении до Монголо-Охотской сутуры, а от устья р. Амазаркана зона прослеживается на северо-запад более, чем на 150 км. По взаимоотношениям с другими деформационными зонами это направление, по-видимому, формировалось в наиболее позднее время, поскольку сместители отчетливо секут Бутулей-Могочинский глубинный разлом (сутуру).

– Даван-Холоджиканская рудная площадь находится в узле пересечения северо-западного регионального разлома с субширотной тектонической зоной, отчетливо фиксируемой при углах освещения 90 и 270 градусов. Линеаменты северо-западного простираения в рельефе выражены как левосторонние сдвиги с амплитудой перемещения первые сотни метров (до 800 м). С субширотной тектонической зоной связаны наиболее протяженные линеаменты (от нескольких десятков до сотен км), которые по кинематике являются правосторонними сдвигами с амплитудой перемещения до первых километров.

Интерполяции геохимических данных и построение моноэлементных, аддитивных и мультипликативных карт

Для построения моделей *геохимических карт* был использован метод (IDV). Комплекс исследований, проведенных при перспективной оценке этих золотоносных площадей, показан в табл. Из нее следует, что в методическом отношении можно выделить два блока: 1) вариационно-статистическая обработка аналитических данных; 2) построение моноэлементных ГИС-карт и разрезов моноэлементных ореолов рассеяния золота и большого комплекса других рудообразующих элементов в эндогенной и экзогенной зонах.

Таблица.

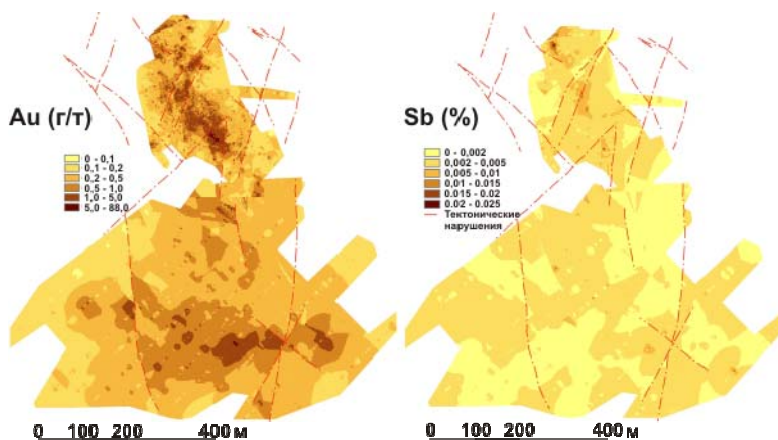
Комплекс геохимических исследований, проведенных при перспективной оценке Амазарканской и Даван-Холоджиканской золотоносных площадей (анализы предоставлены Ю.Г. Сайтовым)

Виды работ	Золотоносные районы (см. рис. 1)	
	Амазарканский	Даван-Холоджиканский
Вариационно-статистическая обработка большой базы геохимических данных, корреляционный, факторный и кластерный анализы	Аналитические данные по канавам, карьерам и буровым скважинам Южного и Северного участков месторождения. Учтено около 7000 проб, проанализированных на 30 элементов: Au, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Ga, Ge, In, Li, La, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Ti, Tl, V, W, Y, Zn.	По участкам Даван, Кавыкта, №2, №5 и Южный учтено более 3 000 проб, проанализированных на 17 элементов: Au, Ag, Cu, Mo, B, Ni, Cr, Co, Bi, As, Mn, Li, Pb, Sb, Sn, W, Zn.
Составление комплекта ГИС-карт и разрезов моноэлементных первичных (эндогенных) и вторичных (экзогенных) ореолов.	По данным разведочных скважин создано два варианта моноэлементных эндогенных ореолов: 1) для разрезов с проявленными ореолами и 2) для разрезов с отдельными аномальными точками. Построение карт вторичных ореолов рассеяния по данным опробования канав, траншей и карьеров.	По данным разведочных скважин на геологической основе построены геохимические разрезы с выделением эндогенных ореолов. По данным металлотрической съемки построение карт вторичных моноэлементных, аддитивных и мультипликативных ореолов рассеяния.

По Амазарканской площади встречаемость Au и Ag в эндогенной зоне составляет 99.21% и 85.15% соответственно, а в гипергенной Au 98.73% и Ag 99.96%. В целом по Амазарканскому рудному полю золоту в эндогенной зоне сопутствуют Ag, As, B, Bi, Co, Cu, Ga, Ge, In, Nb, P, Pb, Sb, Sn, Tl, W, т.е. не только так называемые элементы-концентраторы, но и те элементы, которые в эндогенных породах содержатся на окологларковом уровне. Асимметричное правостороннее распределение присуще Au, Ba, La, Ni, Sb. По содержанию золота на местном фоне выделяется эндогенный ореол рудного поля, который для значений 0.01-0.3 г/т можно рассматривать как ореол месторождения, а для концентрации 0.3-0.5 г/т – как ореолы золоторудных тел [Рослякова, Росляков, 1975], среди которых выделяются бедные (Au = 0.51-1.0 г/т), со средним содержанием золота (Au = 1.1-5.0 г/т) и богатые рудные тела с содержанием золота более 5.0 г/т.

Как следует из карты вторичных ореолов золота и сурьмы, опробованная площадь не вышла за контур ореола рудного поля (ОРП) и включает ореолы золота ранга «ореол месторождения (ОРМ)» (рис. 2). По аналогии с другими месторождениями Восточного Забайкалья выявленный ореол по площади соответствует ореолу крупного по запасам месторождения [Рослякова, Росляков, 1975]. На это же указывает и ОРП, площадь которого пока не оконтурена. Вторичные ореолы рудных тел, как и сами рудные тела, имеют площадной характер. Их морфология свойственна большеобъемным золоторудным месторождениям, подобным месторождениям Карийского рудного поля [Жмодик и др., 2009]. На основании проведенных исследований установлено, что на площади Амазарканского рудного поля по всем параметрам можно ожидать крупнообъемный золоторудный объект, формирование которого происходило в результате сочетания многих

факторов, что позволяет отнести его к типу полигенных. С одной стороны, золотое оруденение связано с высокотемпературным процессом, формирующим бортовую минерализацию, с другой, – со средне- (с мышьяком) и низкотемпературными (ассоциация с сурьмой) процессами. На месторождении выявлены низкотемпературные гидротермальные (аргиллизиты, талькиты) и экзогенные (золотоносные коры выветривания) рудоносные образования [Росляков и др., 2010].



В коренных породах всех пяти участков Даван-Холоджиконской площади встречаемость золота составляет 31-38%. Здесь достоверно подтверждены вариационно-

Рис. 2. ГИС-карты вторичных геохимических ореолов Au и Sb на площади месторождения Амазаркан.

статистическим методом геохимические ассоциации полиметаллического, золото-мышьякового, золото-вольфрамового и золото-никелевого профиля. Широко распространены ассоциации с участием Co, Ni, Cr, Mn. Показательны на олово-вольфрамовую с молибденом минерализацию ассоциации с присутствием лития.

Ассоциации элементов в почвах в общих чертах наследуются от почвообразующих пород. В почвах встречаемость золота не превышает 18.0 %. При этом относительно чаще обнаруживается оно в металлометрических пробах участков Кавыкта и №5 (рис. 3). В почвах участков Даван (рис. 4) и №2 частота встречи золота снижается до 9-11%, а на Южном участке – до 7.5 %, что очень затрудняет выявление корреляционных связей благородного металла с остальными анализируемыми элементами. По нашим данным, в горно-таежных почвах Восточного Забайкалья, подобным почвам описываемых участков, встречаемость золота, при чувствительности атомно-абсорбционного метода $1 \times 10^{-7}\%$, составляла 100%, а региональное фоновое содержание 2.8-7.0 мг/т [Росляков, 1981]. Это далеко не сопоставимо

с его встречаемостью в исследуемых почвах. Для выборки, исключая пробы с необнаруженным содержанием золота в почвах участков, его средние содержания соответствуют содержанию золота в почвах Ключевского, Козловского и Дарасунского золоторудных полей – 14.6-19.9 мг/т [Росляков, 1981]. Можно

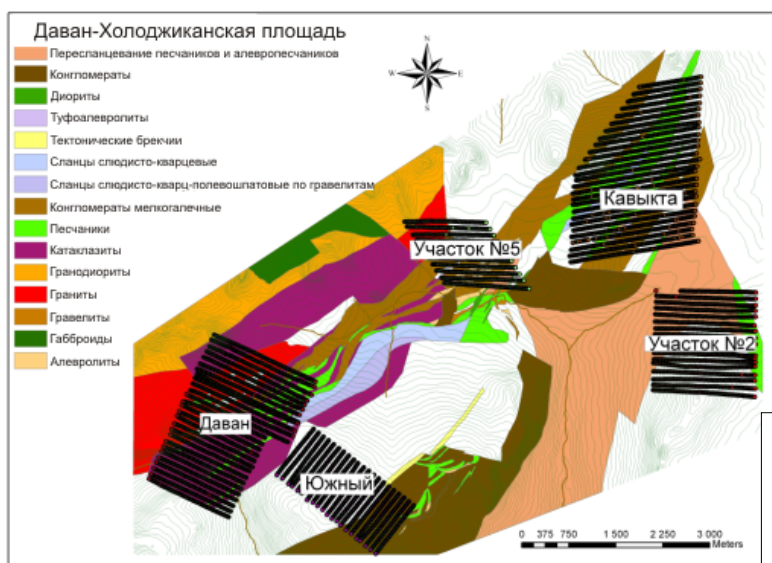
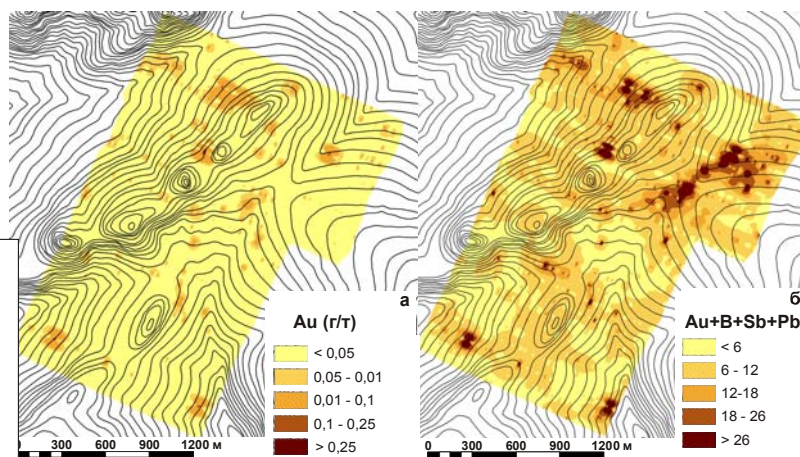


Рис. 3. Схема расположения участков и их геологическое строение Даван-Холоджиконского золоторудного района

полагать, что исследуемая площадь по геохимическим характеристикам золота аналогична крупным золоторудным полям Восточного Забайкалья.

Близка к 100% встречаемость в почвах всех участков Zn, Pb, Cu, Ag, Co, Ni, Mn, что позволяет усиливать поисковый сигнал рудной минерализации с помощью построения ГИС-карт мультипликативных и аддитивных ореолов этих элементов. Низкая встречаемость золота объясняется недостаточной чувствительностью использованного аналитического метода.

Рис. 4. ГИС-карты вторичного геохимического ореола Au (а) и аддитивных ореолов (Au+V+Sb+Pb) (б) на участке Даван Даван-Холоджиканского района.



Каждый участок имеет свои геохимические особенности, обусловленные разнообразием источников почвенных коррелирующихся с золотом элементных ассоциаций. Даже в пределах одного участка отчетливо выделяются полиметаллические, редкометалльные (Sn, W, Mo) и комбинированные геохимические ассоциации, свидетельствующие о пространственном совмещении разных по вещественному составу почвообразующих источников.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-05-01021 и № 12-05-01164)

Литература

Жмодик С.М., Росляков Н.А., Спиридонов А.М., Козаченко И.В. Золото-порфировое оруденение Карийского рудного узла как новый тип оруденения в Восточном Забайкалье // Доклады Академии наук. 2009. Т. 426. №6. С. 791-796.

Росляков Н.А. Геохимия золота в зоне гипергенеза. – Новосибирск: Наука. СО АН СССР, 1981. – 238 с.

Росляков Н.А., Жмодик С.М., Казаченко И.М. и др. Аргиллизиты Амазарканского золоторудного месторождения и минеральный состав их руд // Геология и минерагения Забайкалья. – Чита: Читагеолсъемка, 2010. С.216-224.

Рослякова Н.В., Росляков Н.А. Эндеогенные ореолы месторождений золота. – Новосибирск: Наука, 1975. – 132 с.

Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 337 с.

РОЛЬ КРИОГЕНЕЗА В АУТИГЕННОМ ОБРАЗОВАНИИ ЗОЛОТА

Калинин¹ Ю.А., Росляков¹ Н.А., Наумов² В.А.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г.Новосибирск,
e-mail: kalinin@igm.nsc.ru*

²*Естественнонаучный институт Пермского государственного университета, г.Пермь,
e-mail: nsi@psu.ru*

На протяжении ряда лет в Институте геохимии им. А.П. Виноградова проводились активно поддерживаемые Львом Владимировичем Таусоном очень результативные исследования по экспериментальному и физико-химическому моделированию поведения золота в гипергенных условиях. Было показано, что золото в зоне гипергенеза обладает достаточно высокой миграционной способностью, позволяющей формироваться вторичным его концентрациям не только в зонах окисления золото-сульфидных месторождений, но и в корках выветривания и россыпях [Плюснин и др., 1979; Митрофанов и др., 1981; Королева и др., 1984].

Л.В. Таусоном с соавторами [1989] подчеркивалось, что увеличение гранулометрии золотин в золотоносных россыпях наиболее интенсивно должно происходить в зонах криогенеза. На основе экспериментальных исследований *«установлено, что при растаивании ранее замороженной, содержащей золото сорбционной системы «вода-порода» происходит активная десорбция золота с поверхности минеральных частиц и переход его в раствор талой воды. При утрате талой водой аномальных растворяющих свойств золото вновь осаждается на твердых частицах системы, причем в случае обычного для россыпей присутствия частиц самородного золота оно осаждается преимущественно на них. В зонах с сезонным промерзанием пород этот процесс может повторяться многократно и вести к растворению тонкого золота и увеличению размеров крупных золотин. В итоге в зонах с холодным гумидным климатом будет наблюдаться особенно интенсивное увеличение размера золотин по мере старения россыпей, а также их регенерация через несколько десятилетий после отработки «гравитационными» способами»* [Таусон и др., 1989, стр. 961].

Это предвидение нами подтверждается на целом ряде примеров. С различной степенью детальности исследованы известные с XIX столетия золотоносные россыпи горно-рудных районов Витимского плоскогорья (Россия) и территории Юкон (Канада), расположенные в зоне вечной мерзлоты. Крупные россыпи на Витимском плоскогорье сосредоточены в Баунтовском золотоносном районе и приурочены к основным и боковым долинам Алакарской, Амалатской, Горбылокской, Талойской, Чининской и других мезозойско-кайнозойских тектонических впадин [Морозова и др., 2010]. Все россыпи находятся в мощной зоне сплошной вечной мерзлоты, унаследованной от плейстоценового оледенения. В формировании россыпей выделяется три эпохи: 1 – доледниковая, неогеновая; 2 – межледниковая, четвертичная и 3 – криогенная, голоценовая (постледниковая). Им в мел-палеогеновый этап развития плоскогорья предшествовало образование поверхностей выравнивания и интенсивное региональное формирование кор выветривания.

Россыпедобывающие области Юкона характеризуются разной историей осадконакопления, геоморфологической и криогенной обстановкой. Здесь было проявлено несколько этапов плейстоценового оледенения, лучше всего сохранились следы последнего – висконсинского оледенения (средний-поздний плейстоцен) [LeBarge et al., 2008.]. В гляциальных регионах обеих континентов во многих россыпях существуют как высоко-, так и умереннозолотоносные гравелиты межледниковых палеодолин, погребенные под аллювиальными и солюфлюкционными склоновыми отложениями. Большая часть золота для исследования была получена из малоглубинных, наиболее доступных частей стоков. Золото в этих россыпях присутствует в широком диапазоне гранулометрических классов: наряду с самородками и крупным золотом, выявлены «нетрадиционные» россыпи с мелким, тонким и

дисперсным золотом (МТЗ), в том числе гидрогенного происхождения. Будущие запасы россыпного золота в старых золотоносных провинциях лежат в тех районах, где палеодолины изучены минимально и без учета современных технологических методов добычи [Росляков и др., 2012].

Мелкозалегающие голоценовые россыпи «нетрадиционного» типа формировались и продолжают формироваться в регионально устойчивой криогенной обстановке, где, по Н.А. Шило [2000], в высвобождении самородного золота из рудных обломков ведущую роль играет морозное выветривание. В качестве главного экзогенного фактора в преобразовании пород и руд выступают процессы, связанные с сезонным оттаиванием **активного слоя**, характеризующегося следующими особенностями [Птицын и др., 2009]: 1 – активное выщелачивание сульфидов, способствующее хемогенному высвобождению из них золота; 2 – механическое дробление пород и минералов в надмерзлотной зоне колебаний температуры вследствие морозного растрескивания; 3 – механическое дробление пород и минералов при гравитационно-солифлюкционном транспорте склоновых отложений и их накоплении в активном слое области аккумуляции; 4 — повышенная физико-химическая активность надмерзлотных вод, способствующая увеличению в них растворимых концентраций золота и других рудообразующих микрокомпонентов [Летников и др., 1976; Плюснин и др., 1979; Амосов, 2000]. В итоге, в наиболее изученной нами Чининской впадине в результате «длительной работы» активного слоя, когда надмерзлотные воды служат сезонным коллектором для растворенных металлов, в том числе высвобожденных за счет десорбции из рыхлых склоновых и пойменных отложений [Рудные элементы..., 1989], формируются близповерхностные голоценовые россыпи с новообразованным «криогенным» золотом. На фоне преобладания мелкого и тонкого золота встречаются и крупные его фракции, вплоть до самородков, особенно в основании торфяников.

Показано, что воды с концентрацией золота в 3-4 нг/дм³ уже способны к его выведению из раствора и новообразованию твердой металлической формы [Дутова и др., 2006]. Осаждение благородного металла происходит одновременно с общей гидрогенно формирующейся массой вторичных минеральных образований, характерных для той или иной стадии взаимодействия воды с породами. От истока к устью водотока интенсивность этого процесса возрастает, что повышает роль тонкого и дисперсного золота в мелкозалегающей россыпи и косвенно свидетельствует об увеличении в этом направлении роли сорбции золота над его десорбцией. Присутствие в золоте разностадийных включений глинистых и вторичных рудных минералов служит надежным критерием его концентрирования в процессе голоцен-современного россыпеобразования. Механизм осаждения золота в криогенных условиях проявлялся в виде интерстиционного заполнения межобломочного микропространства в аллювии [Наумов и др., 2010]. Проникая вглубь деятельного слоя, золото, осаждаясь на геохимических барьерах, повышает продуктивность торфов глубокозалегающей россыпи, играющих одновременно роль «ложного» плотика у мелкозалегающей молодой россыпи МТЗ.

Для реализации процессов гидрогенного концентрирования золота в мелкозалегающих россыпях должны быть хорошо выраженные геохимические барьеры, способствующие протеканию реакций разложения растворенных комплексных соединений золота и осаждения его новых гидрогенных форм. Изучение реальных природных объектов показывает, что накопление тонкого золота в деятельном слое вечной мерзлоты, скорее всего, связано с гидрогенным рудообразующим процессом зоны пластового и грунтового окисления, как это имеет место на урановых месторождениях в палеодолинах Витимского плоскогорья [Машковцев и др., 2008]. В частности, в современных гидроксидах железа, выпавших при оттаивании карьерной воды Талойской россыпи, установлено 0.01 г/т золота и 0.3 г/т серебра.

Важное значение имеет совокупность долгоживущих геохимических барьеров: биогенного и восстановительного в основании торфяника и почвенно-растительного слоя; электрохимического – в участках инфильтрации надмерзлотных вод в золотоносном

аллювии; щелочного, кислого, сорбционного – в горизонтах смешивания надмерзлотных вод пойм с менее минерализованными и более активными в физико-химическом отношении надмерзлотными водами склонов, как и нисходящих вод деятельного слоя с восходящими таликовыми водами.

В широко распространенных «нетрадиционных» мелкозалегающих россыпях Чининского бассейна на долю мелкого, тонкого и дисперсного золота приходится 30-90%. В его составе существенная роль принадлежит гидрогенному золоту, образованному в надмерзлотной зоне пластового окисления, тяготеющего к нижней границе сезонного оттаивания многолетней мерзлоты. В палеодолинах р. Чина и ее крупных притоков с глубиной наблюдается увеличение содержания средних и крупных классов золота от 3.9 вес.% до 20.4 вес. %, и мелкозалегающие «нетрадиционные» россыпи категории МТЗ переходят в глубокозалегающие «традиционные» россыпи.

Образование «нетрадиционных» россыпей определено постледниковым голоценовым этапом геологического развития территории и контролируется условиями активного слоя многолетней мерзлоты. В аэробной обстановке надмерзлотные воды формируют зону пластового окисления, гидроксиды железа которой придают водоносным породам красноцветные тона. В палеодолинах бассейна р. Чина такие золотороссыпные горизонты нередко залегают на «ложном» доледниковом плотике и совместно с традиционными россыпями относятся к «желтым разрезам» [Шелковников, Дорошкевич, 2004].

В концентрировании тонкого и мелкого золота с образованием россыпей МТЗ важную роль играют долгоживущие геохимические барьеры: биогенный, восстановительный, электрохимический, сорбционный и др. Их воздействие контролирует накопление золота непосредственно под торфяниками и почвенно-растительным слоем. Плотиком для приповерхностных россыпей МТЗ служат локально распространенные глинистые и глинисто-илистые горизонты в верхней части активного слоя.

Смешивание надмерзлотных склоновых вод с надмерзлотными водами пойм служит благоприятным фактором образования по периферии пойм линейно ориентированных по направлению истечения вод струйчатых залежей. Вероятно, в случае, когда солифлюкционные осадки спускаются из эрозионной зоны в зону аккумуляции по склону, определенную роль играет гравитационный барьер. На стыке такого склона с выровненной поймой отложение осадков затормаживается, и начинают действовать законы гравитационной дифференциации. Особую роль в них мы отводим свободному, легко подвижному тонкому золоту, а также мелкому уплощенному металлу, имеющему низкую (<10 см/сек) гидравлическую крупность.

Перспективными в отношении «нетрадиционных» россыпей выглядят констративные отложения аллювия тектонических мезозойско-кайнозойских впадин, подобных Чининской. Среди благоприятных факторов формирования и критериев оценки таких объектов мы выделяем:

1) развитие объемных питающих источников: золоторудной, преимущественно углерод- и сульфидсодержащей минерализации, эндогенных и экзогенных ореолов рассеяния с тонким и невидимым золотом;

2) мелкообломочный, высокоглинистый состав толщ аллювиальных или аллювиально-делювиальных отложений; развитие широких пойм и склонов, перекрытых слабо золотоносными рыхлыми отложениями (современно-голоценовыми); линии сочленения пойм с делювиально-солюфлюкционными склонами.

3) повышенную мощность активного надмерзлотного слоя и выдержанность его во времени и в пространстве на фоне вечномерзлых пород;

4) наличие в низах надмерзлотных вод и в криогенно законсервированных в палеодолинах горизонтов пластового окисления с накоплением гидроксидов трехвалентного железа, придающего вмещающим россыпи рыхлым отложениям желтую и красноцветную окраску.

Поисковая важность находок специфических морфологических разновидностей гидрогенного золота заключается в том, что перераспределение и новообразование золота может быть только там, где есть чему перераспределяться, т.е. «вторичное» золото является критерием нахождения на поверхности коренной золоторудной минерализации с потенциально миграционноспособным металлом [Калинин, Росляков, 2004].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-05-01021 и № 10-05-00677).

Литература

Амосов Р.А. Криогенная перекристаллизация как механизм накопления аутигенного золота в россыпях и корах выветривания // Природные и техногенные россыпи и месторождения кор выветривания на рубеже тысячелетий. – М: ИГЕМ РАН, 2000. С. 18-20.

Дутова Е.М., Букаты М.Б., Неволько А.И., Покровский Д.С., Шварцев С.Л. Гидрогенное концентрирование золота в аллювиальных россыпях Егорьевского района (Салаир) // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 3. С. 364-376.

Калинин Ю.А., Росляков Н.А. Модель гипергенного переноса и концентрирования тяжелых металлов // Сибирский экологический журнал. 2004. №6. С. 803-813.

Королева Г.П., Ломоносов И.С., Карпов И.К. Физико-химическая модель гидрогенного концентрирования золота в зоне гипергенеза // ДАН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 732-734.

Летников Ф.А., Кашеева Т.В., Минцис А.Ш. Активизированная вода. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1976. – 136 с.

Машковцев Г.А., Мигуда А.К., Щеточкин В.Н. Минерально-сырьевая база и производство урана в Восточной Сибири и Дальнем Востоке // Минеральные ресурсы. Экономика и управление. 2008. С. 45-52.

Митрофанов А.И., Погребняк Ю.Ф., Королева Г.П. О возможном влиянии криогенных процессов на перераспределение золота в россыпях // ДАН СССР. 1981. Т. 260. №1. С. 202-205.

Морозова Н.С., Росляков Н.А., Кириллов М.В. Новые данные о золоте в «желтых разрезах» Витимского плоскогорья // Россыпи и месторождения кор выветривания: современные проблемы исследования и освоения. – Новосибирск: ООО «Апельсин», 2010. С. 464-468.

Наумов В.А., Казымов К.П., Осовецкий Б.М., LeBarge W. Кристалломорфология и химический состав золота ледниковой области развития россыпей территории Юкон (Канада) // Вестник Пермского университета. Геология. Вып.1(9). 2010. С. 24-32.

Плюснин А.М., Погребняк Ю.Ф., Татьянакина Э.М. Влияние криогенных процессов на формирование водных потоков рассеяния золота // ДАН СССР. 1979. Т.247. №3. С.700-703.

Птицын А.Б., Абрамова В.А., Маркович Т.И., Эпова Э.С. Геохимия криогенных зон окисления. – Новосибирск: Наука, 2009. – 88 с.

Росляков Н.А., Калинин Ю.А., Жмодик С.М., Кириллов М.В., Морозова Н.С. Нетрадиционные подходы к оценке россыпей золота (на примере Чининской впадины Витимского плоскогорья) // «Рудник будущего», 2012. Вып. 1 (9), С. 49-55.

Рудные элементы в водах зоны гипергенеза месторождений Забайкалья / Погребняк Ю.Ф., Кондратенко Л.А., Лапердина Т.Г. и др. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989. – 203 с.

Таусон Л.В., Ломоносов И.С., Глюк Д.С., Загоскин В.А., Королева Г.П. О возможности образования гидрогенных месторождений золота // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 4. С. 960-964.

Шелковников М.Ф., Дорошкевич Г.И. Проблемы «тонкого» золота в кайнозойских рыхлых отложениях // Золото Бурятии. Книга 1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2004. С. 451-464.

Шило Н.А. Учение о россыпях. – М.: Изд-во «Академии горных наук», 2000. – 632 с.

LeBarge W., Naumov V. A. et al. New results on the stratigraphy and placer gold potential of Central Yukon // Yukon Exploration and Geology. 2008. P. 1-13.

ПЛАТИНОМЕТАЛЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ХРОМИТОВЫХ РУДАХ ОФИОЛИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА (ОСПИНСКО-КИТОЙСКИЙ И ХАРАНУРСКИЙ РАЙОНЫ)

Киселева О.Н., Жмодик С.М., Агафонов Л.В.

*Геологический институт геологии и металлогении им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск,
e-mail: kiseleva_on@igm.nsc.ru; zhmodik@igm.nsc.ru*

Подиформные хромититы офиолитовых комплексов часто содержат платинометалльную минерализацию с Os, Ir, Ru специализацией, что особенно характерно для высокохромистых хромититов. Уровень концентраций и минеральный состав элементов платиновой группы (ЭПГ) в ультрабазитах и хромитовых рудах отражает различные условия формирования [Barnes et al., 1985] и более поздние стадии преобразования этих пород. В хромититах Оспинско-Китойского и Харанурского массивов установлено два типа распределения ЭПГ и разнообразная платинометалльная минерализация, возникновение которой связано с различными процессами и источниками рудного вещества.

Исследуемые массивы расположены в юго-восточной части Восточного Саяна. Оспинско-Китойский и Харанурский массивы представляют собой интенсивно деформированные тектонические покровы, входящие в состав офиолитового пояса, представленного в виде двух ветвей – Северной и Южной, обрамляющих Гарганскую «глыбу» [Добрецов и др., 1988]. Массивы сложены в основном дунитами, гарцбургитами, часто серпентинизированными и углеродизированными. Широко представлены продукты метасоматического преобразования ультрабазитов – тальк-карбонатные породы, листвениты и родингиты. В пределах обоих массивов выявлено большое количество разномасштабных рудопроявлений хромититов, приуроченных к участкам серпентинизированных дунитов.

Хромитовые руды имеют следующий минеральный состав: хромшпинелиды 10-80%, силикаты 10-80%, сульфиды, арсениды Ni, Pb, Fe, а также сульфаты – барит, скотландит [PbSO₃] самородные сплавы Ni₃Fe, минералы платиновой группы (МПГ), Au – в сумме около 10%. Силикаты в хромититах представлены оливином и вторичными продуктами изменения, главным образом группы серпентина. Химический состав рудных хромшпинелидов варьирует от собственно хромитов до хромпикотитов.

При изучении распределения ЭПГ в различных структурно-текстурных разновидностях хромитовых руд было установлено, что закономерное увеличение содержания ЭПГ происходит от убоговкрапленных к массивным рудам. Такая зависимость характерна, прежде всего, для тугоплавких ЭПГ (Os, Ir, Ru). Содержания Pt, Pd меняются незначительно. Значения Pd/Ir < 1 и с увеличением доли хромита в рудах Pd/Ir отношение уменьшается (рис. 1а). Распределение ЭПГ в хромитовых рудах изученных офиолитовых комплексов соответствует таковому для полиформных хромититов других регионов – (Ru-Ir-Os)-геохимический тип (Рай-Из, Оман массивы и др.). На Ильчирском участке обнаружен образец хромитита с аномально высокими для этих пород концентрациями Rh, Pt, Pd (рис. 1б). Там же ранее были обнаружены [Орсоев и др., 2001] образцы хромититов с повышенными концентрациями легкоплавких ЭПГ отнесенных к (Pt-Pd)-геохимическому типу.

В тяжелой фракции хромититов исследованных участков установлена разнообразная платинометалльная минерализация:

[Pt-Ir-Os-Ru], [(OsIr)S₂] – эрлихманит в виде включений в рутениридосоминах, в целом, представляющие собой реликты примитивной мантии [Barnes et al., 1985];

[Os-Ir-Ru], [Ru-Ir] – осмий, иридий, рутений (согласно современной номенклатуре [Harris, Cabri, 1991]) (рис. 2а), образуют индивидуализированные зерна таблитчатого габитуса и включения в хромшпинелидах;

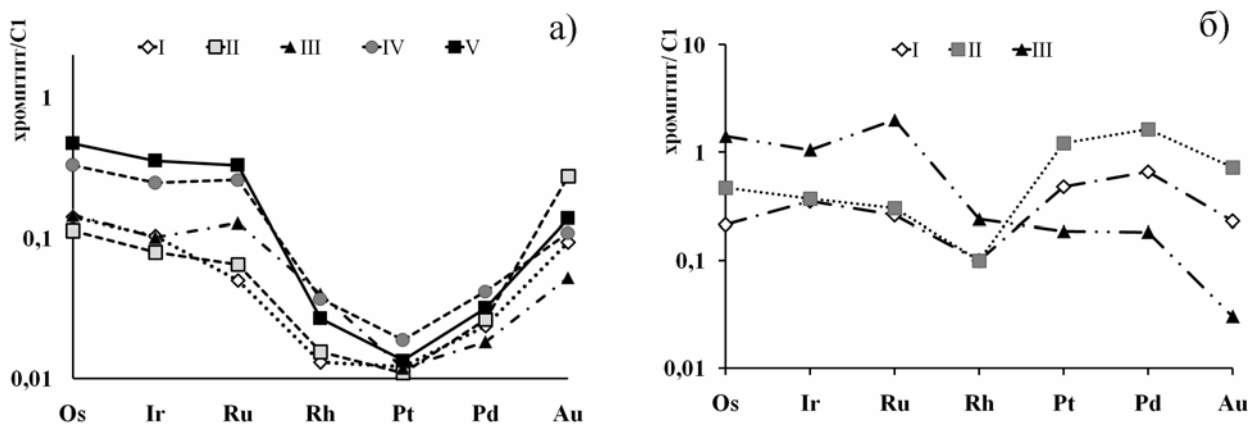


Рис. 1. Распределение ЭПГ в хромитовых рудах: а) Ru-Ir-Os геохимический тип: I – убоговкрапленные, II – бедновкрапленные, III – средневкрапленные, IV – густовкрапленные, V – массивные руды; б) Pt-Pd геохимический тип: I, II по данным Д.А.Орсоева и др. [2001], III – авторские данные.

[(Ru, Os)S₂] – [(Ru, Ir)S₂] – лаурит: образует зерна таблитчатой и округлой формы, агрегаты ксеноморфных зерен в сростании с [IrAsS], [RuAs], Os, Ru;

[IrAsS] – [OsAs] – ирарсит-осарсит – твердые растворы, образующие мирмекитовые сростания от идиоморфных до ксеноморфных зерен, каймы по периферии самородных сплавов [Os-Ir-Ru] (рис 2б);

[RuAs] – рутенарсенид установлен в сростании с лауритом;

[Os], [Ru] – практически чистые осмий и рутений образуют мелкие выделения, размером до 5 μm, в лаурите и твердых растворах ирарсит-осарсит. Кроме того, фазы такого состава обнаружены в виде мельчайших выделений внутри хизлевудита, аваруита, а также в сростании с последним;

[Pt₃Fe], [PdIrCu] – изоферроплатина и незаванное соединение установлены в виде включений в рутениридосмине [Os-Ir-Ru];

[Pt-Cu-Fe-Ni] – слагают центральную часть зерен состава **[PtCu₃]** [Орсоев и др., 2001];

[PtCu₃₋₅] – зерна ксеноморфной угловатой формы в сростании с хрошпинелидами и в межзерновых пространствах.

Кроме того, нами обнаружены 2 новые незаванные соединения состава [PdIrCu] и [Rh₂SnCu], химический состав которых приведен в табл. 1. Соединение [Rh₂SnCu] является родиевым аналогом кабриита [Pd₂SnCu]. В литературных источниках минерал подобного состава описан в офиолитах Thetford mines [Corrivaux, Laflamme, 1990].

[Rh₂SnCu] – установлен в виде таблитчатых зерен и дендритовидных выделений.

Таблица 1

Химический состав незаванных фаз ЭПГ (вес.%)

Rh₂SnCu	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Cu	Sn	Fe	Ni	Sb	Сумма
BC-48-2 1				41.1		5.9	15.5	23.0	0.4	0.7	2.2	86.5
BC-48-2 2				44.8		6.8	17	27.4		0.8	2.9	99.6
BC-6-98				44.5		7.9	14.1	25.9		0	7	99.4
PdIrCu												
51 2	0.6	23.2	0.1	0.1	0.1	30.3	40.2		0	0.03	1.6	96.23

В результате проведенных исследований установлено, что увеличение содержаний ЭПГ происходит с увеличением доли хромита в породе, ЭПГ концентрируются в большей мере в богатых Cr расплавах [Округин, 2004]. При кристаллизации хромита платиноиды обособляются в виде самостоятельных фаз, представленных, в основном, Ru-Ir-Os-соединениями (сплавами) [Pagé et al., 2012]. На основании распределения ЭПГ в

густовкрапленных и сплошных типах хромитовых руд выделено два геохимических типа платинометалльной минерализации: [Ru-Ir-Os] и [Pt-Pd]. [Pt-Ir-Os-Ru]-минерализацию следует отнести к «реликтовой», связанной с хромититами примитивной недеплетированной мантии (табл. 2); [Ru-Ir-Os] ассоциация и минерализация характерна для хромититов деплетированной мантии. На постмагматической (вероятно, аутометасоматической) стадии происходит появление сульфидов и арсенидов рутения, осмия и иридия. Процессы, приводящие к экстремальному фракционированию ЭПГ и возникновению контрастного [Pt-Pd] геохимического типа (Pt-Pd-Fe-Cu-Ni-Sn-минерализация), связаны с флюидонасыщенными субдукционными обстановками [Dick, Bullen, 1984; Prichard et al., 1996 и др.] и формированием хромититов с платино-палладиевой минерализацией. Полученные данные не противоречат и в полной мере соответствуют ситуации, возникшей в результате формирования Саяно-Байкало-Муйского аккреционно-коллизийного пояса и пространственного совмещения на территории юго-восточной части Восточного Саяна океанических и островодужных комплексов [Добрецов и др., 1988; Жмодик и др., 2008].

Таблица 2.

Стадии минералообразования ЭПГ в хромитовых рудах Оспинско-Китойского и Харанурского массивов

Минерал	Условия, стадии образования			
	Примитивная мантия	Деплетированная мантия	Позднемагматическая	Островодужная, субдукционная
[Pt-Ir-Os-Ru]	=====			
[(OsIr)S ₂] эрлихманит	=====			
[Os-Ir-Ru]		=====		
[Ru-Ir]		=====		
[(Ru, Os) S ₂] – [(Ru, Ir)S ₂] – лаурит			=====	
[IrAsS] – [OsAs] – ирарсит-осарсит			=====	
[RuAS] – рутенарсенид			=====	
[Os ^o], [Ru ^o]				=====
[Pt ₃ Fe], [PdIrCu], [Pt-Cu-Fe-Ni], [PtCu _{3,5}], [Rh ₂ SnCu].				=====

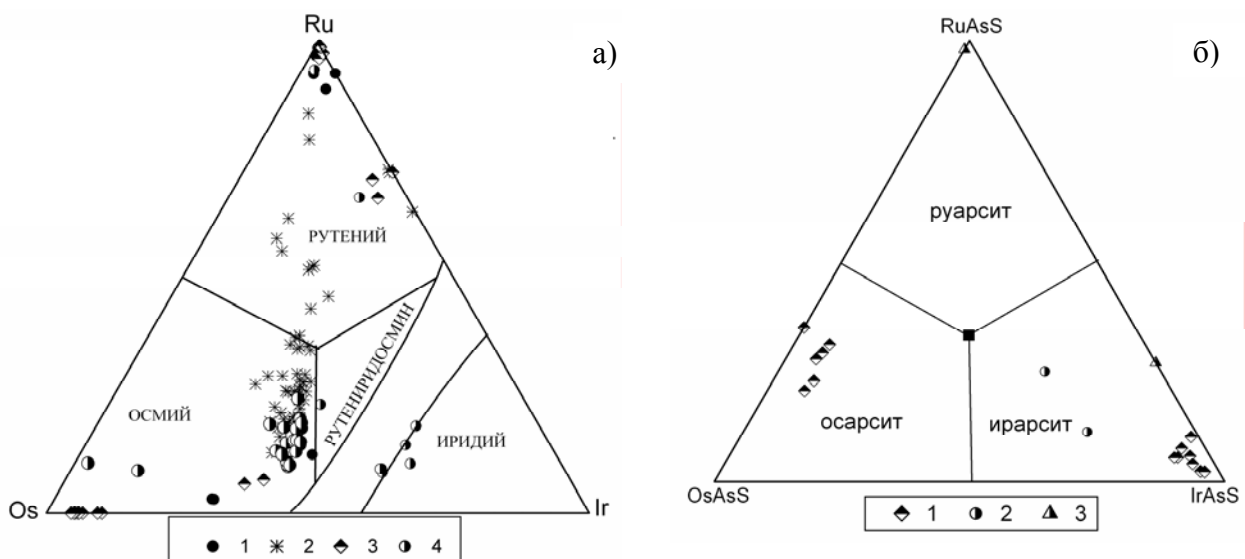


Рис. 2. Диаграммы составов МПГ из аллювия и тяжелой фракции хромититов: а) самородных сплавов [Os-Ir-Ru], рудопроявления: 1 – Хара-Нур, 2 – Зун-Оспа, 3 – Ильчир, 4 – Хуша-Гол; б) сульфоарсенидов [Os-Ir-Ru], рудопроявления: 1 – Ильчир, 2 – Хуша-Гол, 3 – углеродизированные хромититы р. Хуша-Гол.

Минеральный состав элементов платиновой группы отражает геодинамические и физико-химические условия формирования благороднометалльной минерализации в хромитовых рудах офиолитовых комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты №09-05-00622, №12-05-01164, Президиума РАН и СО РАН: ИП-89 и ОНЗ-5.3, а также ведущей научной школы НШ-7201.2012.5. Авторы благодарят Б.Б. Дамдинова за предоставление образца углеродизированного хромитита.

Литература

Добрецов Н.Л., Беличенко В.Г., Боос Р.Г. и др. Геология и метаморфизм Восточного Саяна. – Новосибирск: Наука. 1988. – 192 с.

Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С. Золотоцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). – Новосибирск: Академическое издательство «ГЕО». 2008. – 304 с.

Округин А. В. Кристаллизационно-ликвационная модель формирования платиноидно-хромитовых руд в мафит-ультрамафитовых комплексах // Тихоокеанская геология. 2004. Т. 23, №2. С. 63-75.

Орсоев Д. А, Толстых Н. Д, Кислов Е. В. Минерал состава PtCu₃ из хромититов Оспинско-Китойского гипербазитового массива (В. Саян) // ЗВМО. 2001. Ч. СXXX. №4. С. 61-71.

Barnes S. J., Naldrett A.J., Gorton M.P. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas // Chem. Geol. 1985. V 53. P. 303-323.

Corrivaux L., Laflamme J. H. G. Minéralogie des éléments du groupe du platine dans les chromitites de l'ophiolite de Thetford mines, Quebec // Canadian Mineralogist. 1990. V.28. P. 579-595.

Dick H.J.B., Bullen T. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpinetype peridotites and spatially associated lavas // Contrib. Mineral. Petrol. 1984. V. 86. P. 54-73.

Harris D. C., Cabri L. J. Nomenclature of platinum-group-element alloys: review and revision // Canadian Mineralogist. 1991. V. 29. P. 231-237.

Pagé F., Barnes S-J., Bédard J.H., Zientek M.L. In situ determination of Os, Ir, and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas: Implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation // Chem. Geol. 2012. V. 302-303. P. 3-15.

Prichard H. M., Lord R. A., Neary C. R. A model to explain the occurrence of platinum – and palladium – rich ophiolite complexes // Journal Geological Society. 1996. V. 153. P. 323-328.

ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ РИФЕЙСКИХ РИФТОГЕННЫХ УЛЬТРАМАФИТ-МАФИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЛАТИНОМЕТАЛЛЬНО-МЕДНО-НИКЕЛЕВЫМ ОРУДЕНЕНИЕМ

Кислов Е.В.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: evg-kislov@ya.ru

Основными промышленными источниками Ni и элементов платиновой группы (ЭПГ) остаются архейские коматиитовые месторождения Австралии и Канады, раннепротерозойский норитовый массив Садбери и пикродолеритовые тела Печенги, перм-триасовые пикродолеритовые массивы Норильск-Талнахского района, латеритные коры выветривания Австралии, Индонезии, Новой Каледонии и других стран. Архейские и раннепротерозойские дунит-гарцбургит-бронзитит-габброноритовые массивы Бушвелд, Стиллуотер, Великая дайка – основные источники малосульфидных руд ЭПГ. Небольшой вклад в добычу дают месторождения пятиэлементной формации (Ni) и россыпи (ЭПГ). В последнее время месторождения сульфидных ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидных ЭПГ руд обнаружены в ряде рифейских ультрамафит-мафитовых интрузивов, входящих в состав вулканоплутонических ассоциаций континентальных рифтогенных структур, что позволило выделить рифейскую ЭПГ-Cu-Ni металлогеническую эпоху, наряду с выделяемыми ранее архейской, раннепротерозойской и пермско-триасовой.

Архейские сульфидные Cu-Ni месторождения генетически связаны с коматиитовыми покровами зеленокаменных поясов Австралии, Африки, Канады, Гренландии и Финляндии. В это время проявления плутонической фации никеленосных комплексов редки и, в основном, представлены субвулканическими интрузивами, родственными коматиитовым покровам.

Раннепротерозойская металлогеническая эпоха характеризуется развитием интрузивного ультрамафит-мафитового магматизма и заметным спадом ультраосновного вулканизма. В это время формировался комплекс расслоенных интрузивов докембрийских щитов гарцбургит-бронзитит-анортозит-норитовой формации. Эти интрузивы по содержанию главных элементов тождественны бонинитам, а именно, обогащены MgO и SiO₂. В отличие от бонинитов, они имеют аномально высокие концентрации K, Rb, Zr и отношения изотопов Sr, а также иное распределение РЗЭ. Такие особенности «бонинитоподобных» интрузивов находят удовлетворительное объяснение с позиций их образования из первичных высокомагнезиальных магм типа коматиитов, в значительной (до 10% [Sparks, 1986]) мере ассимилировавших породы сиалической коры. Столь высокая контаминированность коматиитовых расплавов объясняется высокой температурой ликвидуса, достигавшей 1650°C. С другой стороны, такая высокая степень контаминации стала возможной благодаря значительному увеличению мощности земной коры. Такое утолщение коры приводило к тому, что расплавы не достигали поверхности, как в архее, а формировали стратифицированные плутоны.

В течение раннего протерозоя «бонинитоподобные» расслоенные комплексы формировались в два этапа: 1) раннекарельский (сумийский) – 2500-2400 млн лет и 2) свежкокарельский – 2100-1850 млн лет. Эти этапы совпадают, соответственно, с началом внутриконтинентального рифтогенеза в пределах архейских щитов и лапландской коллизией, сформировавшей суперконтинент Мегагею [Борукаев, 1999].

На рубеже раннего и позднего протерозоя после лапландской коллизии произошло резкое изменение характера магматизма. Исчезли магматические формации анортозитовая и гранитов рапакиви; зеленокаменные пояса с широко проявленным коматиитовым вулканизмом сменяются преимущественным развитием офиолитовых серий. Смена состава родоначальных магм Ni-носных плутоногенных формаций с коматиитового на толеитовый, характерный для рифейских никеленосных интрузивов. В координатах «железистость-

титанистость» все раннепротерозойские комплексы попадают в поле бонинитов, а рифейские – толеитов. Большинство рифейских Ni-носных интрузивов относится к дунит-троктолит-габбровой формации.

Ранее считалось [Горбунов и др., 1984], что столь радикальное изменение состава никеленосных комплексов привело к их низкой продуктивности в отношении сульфидного оруденения. Но исследования последнего времени свидетельствуют об обратном. Ряд таких интрузивов несет как сульфидное ЭПГ-Cu-Ni, так и малосульфидное ЭПГ оруденение, например, Йоко-Довыренский массив в Северном Прибайкалье.

Йоко-Довыренский дунит-троктолит-габбровый плутон залегает в рифейских карбонатно-терригенных отложениях осевой части Сыннырской рифтогенной структуры. Сформирован 728 ± 3.4 млн. лет назад [Арискин и др., в печати]. Пространственная, вещественная и возрастная близость позволили объединить Йоко-Довыренский массив и базальты Сыннырской рифтогенной структуры в единую вулканоплутоническую ассоциацию. Сульфидное ЭПГ-Cu-Ni (с повышенным содержанием Co) оруденение массива разведывалось в начале 60-х годов XX в. Наиболее богатая минерализация сконцентрирована в нижней контактовой зоне, несущей явные признаки контаминации. Малосульфидное оруденение ЭПГ обнаружено в последние годы и зафиксировано в горизонтах («рифках»), характеризующихся максимальной петрографической и минералогической неоднородностью, на границах крупных составных частей расслоенной серии. Возраст, геодинамическое положение, контактовые процессы и металлогеническая специализация объединяют Йоко-Довыренский массив с другими расслоенными интрузивными комплексами. Их сравнение приведено в следующей последовательности: название интрузива, возраст; геодинамическое положение; типы пород; признаки контактового взаимодействия; оруденение; ссылки.

Сыннырская рифтогенная структура (Олокитский прогиб): Йоко-Довыренский – 728 ± 3.4 млн лет; континентальный рифт, плюм, вулканно-плутонический комплекс; дунит, троктолит, габбро; ксенолиты скарнов, контаминация; сульфидное Cu-Ni, малосульфидное ЭПГ. Малоизученные ультраосновные тела с сульфидным Cu-Ni оруденением и признаками коровой контаминации, самое крупное – Авкитский массив [Кислов, 1998, 2006; Арискин и др., 2009]. Возможно, Кингашский, Талажинский и другие интрузивы Присяянья можно параллелизовать с интрузивами Сыннырской рифтогенной структуры, что дает возможность говорить о крупной магматической провинции.

Рифтогенная структура Мидконтинент (магматизм Кивинован): Дулут (Миннесота, США) - 1120 млн лет; континентальный рифт, плюм, вулканно-плутонический комплекс; троктолит, анортозит; ксенолиты роговиков, контаминация; сульфидное Cu-Ni, малосульфидное ЭПГ, ильменит-титаномagnetитовое. Интрузивы озера Верхнее (Онтарио, Канада): Кристалл лэйк (месторождение Грэйт Лэйкс Никел) – континентальный рифт; перидотит, норит, анортозит; ксенолиты роговиков; малосульфидное ЭПГ [Налдретт, 2003]; Джодье лэйк (месторождение Макрае) – 1108 млн. лет; континентальный рифт; троктолит, габбро; малосульфидное ЭПГ [Mulja, Mitchell, 1991; Good, Crocket, 1994 b; Barrie et al., 2002]; Ту дак лэйк (месторождение Маратон) – континентальный рифт; габбро; ксенолиты эффузивов и габбро, контаминация; малосульфидное ЭПГ [Watkinson, Ohnenstetter 1992; Good, Crocket, 1994 a; Barrie et al., 2002].

Маскоккс (Нунавут, Канада) – 1270 млн лет; континентальный рифт, плюм, вулканно-плутонический комплекс; дунит, перидотит, пироксенит, габбро; контаминация; сульфидное Cu-Ni, малосульфидное ЭПГ [Barnes et al., 1997].

Войсис Бэй (Лабрадор, Канада) – 1333 млн лет; троктолит, анортозит; ксенолиты гнейсов, контаминация; сульфидное Cu-Ni [Налдретт, 2003]. Базальты, предположительно комагматичные Дулуту (Кивино), Маскокксу (Коппермайн ривер) и Войсис Бэю (Силл лэйк), несут оруденение самородной меди. В базальтах Сыннырской рифтогенной структуры такое оруденение пока не обнаружено.

Джинчуан (Ганьсу, Китай) – 832 млн лет; континентальный рифт, плюм, вулканно-плутонический комплекс; перидотит; скарны, контаминация; сульфидное Cu-Ni [Кислов, 2011 и ссылки в этой работе].

Пояс интрузивов Кабанга-Мусонгати (Западная Танзания – Бурунди) – 1400 млн лет; континентальный рифт; перидотит, оливинное габбро, анортозит, габбронорит; контаминация; сульфидное Cu-Ni, малосульфидное ЭПГ, никель-латеритное, V-содержащее ильменит-титаномагнетитовое [Maier et al., 2008, 2011].

Обращает на себя внимание сходство металлогенической специализации рифейских ультрамафит-мафитовых комплексов в составе континентальных рифтогенных структур. Так, для массивов Йоко-Довыренского, Дулут и Максокс, пояса Кабанга-Мусонгати характерны как сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды, так и малосульфидное оруденение ЭПГ. Для интрузивов Войсейс Бей и Джинчуан свойственны только богатые сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды. Это может быть вызвано особенностью кинетики заполнения интрузивной камеры, приведшей к резкому осаждению всего потенциального оруденения. Другой причиной может быть недостаточная изученность в случае Войсейс Бей и отсутствие расслоенной серии из-за эрозии в случае Джинчуан. Для интрузивов оз. Верхнее характерно только малосульфидное оруденение ЭПГ, что соответствует его формированию из небольших порций магмы, претерпевшей фракционирование в промежуточной камере, где и закристаллизовался основной ее объем. В некоторых случаях в габброидных дифференциатах отмечается ильменит-титаномагнетитовое оруденение (Дулут, Кабанга-Мусонгати). Латеритное оруденение характерно для слабо эродированного интрузива Мусонгати, расположенного в экваториальной области.

Анализ геодинамического положения и состава рудоносных рифейских ультрамафит-мафитовых интрузивов позволяет сделать следующие выводы. Рифейская ЭПГ-Cu-Ni металлогеническая эпоха характеризуется толеитовым составом родоначальной магмы рудоносных интрузивов. Большинство их относится к дунит-троктолит-габбровой формации и входит в состав вулканно-плутонических ассоциаций. Формирование рудоносных интрузивов связано с активностью мантийных плюмов в зонах континентального рифтогенеза. Рифт обеспечивал крупным объемам продуктивной магмы достижение верхней части земной коры. Значительный объем магмы, насыщенный сульфидами, позволял сформировать крупное рудное тело. Развитие мантийных плюмов сопровождалось высокой степенью парциального плавления, так что рудные компоненты не могли оставаться в мантии. В результате этого магма содержала достаточное количество ЭПГ, Ni и Cu для формирования руды. На ранних стадиях рифтогенеза на периферии плюмов кора прогибалась, осадки заполняли рифт. Исходный расплав в подводящих каналах и гипабиссальных камерах активно взаимодействовал с породами фундамента, рыхлыми карбонатными и терригенными осадками. Контактное взаимодействие с вмещающей толщей сыграло решающую роль в локализации сульфидного Cu-Ni оруденения. Избирательная контаминация без существенной валовой ассимиляции обогащала магму водой, щелочами, S, вероятно, также Cl, SiO₂ и органическим веществом, что определило сложный состав магматического флюида. Флюидно-магматическое взаимодействие оказывало значительное влияние на процессы петро- и рудогенеза. Обогащенные хлором восстановленные флюиды экстрагировали, переносили и накапливали ЭПГ, Cu и другие компоненты, что приводило к формированию малосульфидной ЭПГ минерализации.

Работа выполнена при поддержке проекта МПГК № 592 «Образование континентальной коры в Центрально-Азиатском складчатом поясе в сравнении с современными структурами Западной Пацифики»

Литература

Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В. и др. Довыренский интрузивный комплекс: проблемы петрологии и сульфидно-никелевой минерализации // *Геохимия*. 2009. № 5. С. 451-480.

Арискин А.А., Костицын Ю.А., Конников Э.Г. и др. Геохронология Довыренского интрузивного комплекса в неопротерозое (Северное Прибайкалье, Россия) // *Геохимия*, в печати.

Борукаев Ч.Б. Словарь-справочник по современной тектонической терминологии. – Новосибирск: НИЦ ОИГГиМ СО РАН, 1999. – 70 с.

Горбунов Г.И., Генкин А.Д., Дистлер В.В. Геолого-структурные и петрологические условия формирования медно-никелевых месторождений СССР // *Металлогения и рудные месторождения. Доклады 27 Международного геологического конгресса*. Т. 12. Секция С12. М., 1984. С. 184-195.

Кислов Е.В. Авкитское медно-никелевое проявление в поле Холоднинского свинцово-цинкового месторождения и его аналоги // *Анализ состояния и развития Байкальской природной территории: минерально-сырьевой комплекс*. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2006. С. 24-27.

Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1998. – 265 с.

Кислов Е.В. Новые данные по петрологии и рудообразованию платинометалльно-медно-никелевого месторождения Джиньчуань (Ганьсу, Китай) // *Минерагения Северо-Восточной Азии*. – Улан-Удэ: ИД «Экос», 2011. С. 71-74.

Налдретт А.Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометалльных руд. – СПб.: СПбГУ, 2003. – 487 с.

Barnes S.-J., Zientek M.L., Seversen M.J. Ni, Cu, Au, and platinum-group element contents of sulphides associated with intraplate magmatism: a synthesis // *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1997. V. 34. № 4. P. 337-351.

Barrie C.T., MacTavish A.D., Walford P.C. et al. Contact-type and magnetite reef-type Pd-Cu mineralization in ferroan olivine gabbros of the Coldwell complex, Ontario // Cabri L.J. (Ed.) *Can. Inst. Min. Metall. Petrol. Spec. The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. 2002. V. 54. P. 321-337.

Good D.J., Crocket J.H. Genesis of the Marathon Cu-Platinum-group element deposit, Port Coldwell alkaline complex, Ontario: a Midcontinent rift-related magmatic sulphide deposit // *Economic Geology*. 1994 a. V. 89. № 1. P. 131-149.

Good D.J., Crocket J.H. Origin of albite pods in the Geordie Lake gabbro, Port Coldwell alkaline complex, Northwestern Ontario: evidence for late-stage hydrothermal Cu-Pd mineralization // *Canadian Mineralogist*. 1994 b. V. 32. № 3. P. 681-701.

Maier W.D., Barnes S.-J., Bandyayera D. et al. Early Kibaran rift-related mafic-ultramafic magmatism in western Tanzania and Burundi: petrogenesis and ore potential of the Kapalagulu and Musongati layered intrusions // *Lithos*. 2008. V. 101. P. 24-53.

Maier W.D., Barnes S.-J., Ripley E.M. The Kabanga Ni sulfide deposits, Tanzania: a review of ore-forming processes // *Reviews in Economic Geology*. 2011. V. 17. P. 217-234.

Mulja T., Mitchell R.H. The Geordie Lake intrusion, Coldwell complex, Ontario: a palladium- and tellurium-rich disseminated sulfide occurrence derived from an evolved tholeiitic magma // *Economic Geology*. 1991. V. 86. № 5. P. 1050-1069.

Sparks R.S.J. The role of crustal contamination in magma evolution through geological time // *Earth and Planetary Science Letters*. 1986. V. 78. P. 211-223.

Watkinson D.H., Ohnenstetter D. Hydrothermal origin of platinum-group mineralization in the Two Duck Lake intrusion, Coldwell complex, Northwestern Ontario // *Canadian Mineralogist*. 1992. V. 30. P. 121-136.

ОЛОВОРУДНЫЕ И ЗОЛОТОРУДНЫЕ МАГМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПРИАМУРЬЯ

Копылов М.И., Пустовойтова И.В.
ФГУП «Дальгеофизика», г. Хабаровск,
e-mail: Pustov-irina@yandex.ru

Формирование рудоносных систем (РС) различных иерархических рангов, вероятно, происходило в такой последовательности: первоначально шло образование суперрегиональных, региональных, районных, узловых, на фоне этих структур обособлялись локальные рудные поля и месторождения. Примером образований РС разного уровня может служить Тихоокеанский рудный суперпояс с преимущественным развитием оловорудной минерализации, с выделением в нем провинций, областей, поясов, рудных районов, узлов, полей, отдельных месторождений. Региональные РС зарождались в глубинах мантии под воздействием восходящего газогидратного плюма, на метасоматированном субстрате верхней мантии происходило становление магматических комплексов, связанных с генерацией щелочных расплавов. Началом формирования рудообразующего гидротермального раствора-расплава являлось начало остывания и кристаллизации магматического резервуара. Образование, с одной стороны, возрастающей массы гранитоидов, с другой – внутренних гидротермальных очагов. При этом процессе происходило естественное разделение вещества интродуцированной магмы. Минералы с повышенной температурой затвердевания отходили в твердую фазу, более низкой – в гидротермальный раствор-расплав. На последних стадиях кристаллизации первоначальный ионизированный раствор-расплав принимал вид новообразований, основу которых составляли комплексные, насыщенные металлами соединения. Согласно многочисленным данным кристаллизация гранитоидов и образование гидротерм происходит универсально при температуре 800-600°C. Этот процесс ведет к разделению исходного магматического вещества на две фазы – твердую и жидкую, сам раствор-расплав преобразуется из диссоциированного ионного в ассоциированный комплексный, практически нейтральный, состав. Этот состав становится иным, чем состав магмы (увеличивается содержание рудообразующих и уменьшается содержание порообразующих элементов), здесь происходит разделение процесса, который требует определенного затрата энергии.

При формировании рудоносных систем, в пространстве ее ядра, происходит локализация центростремительных элементов, а центробежных на периферии. При этом векторы миграции центробежных элементов направлены от центра к периферии РС, центростремительных – в обратном направлении, наблюдаются как восходящие флюидопотоки, так и латеральные, нисходящие и направленные внутрь [Копылов, 2009].

При сверхнасыщенности газовыми составляющими, в них исчезает грань между гидротермальными и пневматолитовыми растворами. Возникший рудообразующий раствор-расплав покидает внутриинтрузивный очаг, вернее всего, под влиянием внутреннего давления. Подъем вверх по каналу совершается до уровня, при котором достигаются термодинамические условия разрушения нейтральных комплексных образований, когда они преобразуются в обычные водные насыщенные ионные растворы, способствующие возникновению реакций. В результате этого из рудообразующего раствора выпадают рудные минералы, создающие руды, вода отфильтровывается в боковые породы, вокруг рудных тел возникают ореолы первичного рассеяния элементов. Концентрации рудных элементов во многие десятки-тысячи раз превышают кларковые содержания в горных породах. Так, концентрирование олова, т. е. кларк концентраций для средних промышленных руд, превышает его значения: для Комсомольского рудного района от 450 до 2250 раз, Кавалеровского от 400 до 2000 раз, Хинганского от 625 до 3125 раз, Баджальского от 500 до 2500 раз, Ям-Алинского от 550 до 2800 раз. Вариации этих значений обусловлены разным порогом кларковых и промышленных содержаний в оловорудных районах. Для

золоторудных районов Дальнего Востока кларк концентраций изменяется в более широких диапазонах, чем в оловорудных, так, для Березитового золоторудного района он составляет 4000-14000 раз, Кировского 3750-17000 раз, Покровского 12500-20000 раз и обусловлен не только концентрациями золота в рудах, но и экономической освоенностью района. Для титановых руд Дальнего Востока коэффициент концентрации, напротив, имеет более стабильную величину и изменяется от 16 до 25 раз. Высокие коэффициенты концентрации отмечаются и для меди: в Комсомольском районе в 100-20000 раз, в Челасинском в 100-15000 раз, в Янжаской шовной зоне в 100-50000 раз превышающих кларковые содержания.

Кроме геохимических полей, отличающихся интенсивностью (1000-10000 кратных) концентрирования элементов (промышленных рудных тел), в пределах юга Дальнего Востока более широко развиты геохимические поля со средним (100-10 кратным) и низким (до 10 кратного) уровнями концентрирования. Количество рудных и редких элементов в таких геохимических полях концентрирования, по-видимому, во много раз превышает их массу в геохимических полях интенсивного (промышленного) концентрирования. Эта картина находит четкое отображение в геохимических и геофизических полях, где повышенными значениями выделяются Комсомольский, Баджальский оловорудные районы, Кировский, Березитовый, Покровский золоторудные районы, Челасинский, Янканский меднорудные и Каларский, Джугджурский титанорудные районы. Особенно аномальное распределение элементов и выделение рудоносных систем подчеркивается в полях ΔT , Δg , η_k , Δv ЕП и аэросъемке-U, Th, K и γ , имеющих значительные площади, заснятые по равномерной сети. Одним из примеров формирования РС приведем грейзеновую рудоносную систему, которая представляет собой образования кварц-мусковитового, кварц-полевошпат-слюдистого, флюорит-слюдистого, кварц-турмалинового составов, сопровождающиеся вольфрамовым, оловянным, молибденовым, реже серебро-висмутовым оруденением с высокими содержанием бериллия, лития, тантала и ниобия. Непременным атрибутом формирования грейзеновых РС является развитие интрузий аляскитовых гранитов типа купольных структур. Рудообразование грейзеновых РС начинается, вероятно, с глубин 2-4 км. Интрузивный магматизм определяет энергетику рудно-магматического процесса. Вмещающая среда оказывает существенное влияние на процесс рудообразования при внедрении в нее гранитоидов и гидротермальных растворов. Образующиеся при этом процессе метасоматиты будут по составу определяться свойствами вмещающей среды, гранитов и гидротермальных растворов. При формировании грейзеновой РС они будут испытывать общую физико-механическую эволюцию, которая выражается образованием метасоматической зональности. Становление рудоносной системы происходит в несколько фаз при внедрении многофазовых интрузий повышенной щелочности и увеличении содержаний летучих и редких элементов (W, Mo, Sn, Nb, V и др.). Интенсивное движение летучих фаз приводит к накоплению летучих и связанных с ними редких элементов в апикальных частях интрузий.

Одной из важнейших задач при изучении РС является изучение их глубинного строения. По результатам немногочисленных работ (Абрамов, 1985; Брянский, Бормантов, 1986; Брянский, Бормантов, Романовский и др., 1992; Петрищевский, 1983; Романовский, Родионов, Каплун, Копылов 2003 и др.), показано, что корневые части рудно-магматических систем проникают на глубины, превосходящие мощность земной коры, и уходят в мантию. Можно предположить, что магматическая дифференциация вещества, возникшая в мантии под воздействием восходящих потоков тепловой энергии и эволюционировавшая в пространстве, приводила к формированию промежуточных внутрикоровых очагов разуплотнения и плавления в низах коры, затем гранитоидных батолитов и аллохтонных интрузивных тел в их верхней части, что сопровождалось процессами рудоотложения. Разуплотнение в корневых частях глубинных рудоносных структур обусловлено рядом причин. Возможно, это связано с переходом эклогит-пероксенитов в перидотит-габбронориты в верхней мантии, а последних в гранулиты и габбро-амфиболиты в низах коры, формированием крупных гранитоидных масс (батолитов) в интервале глубин 5-17 км с

выходом на поверхность [Бортников и др., 2005; Романовский и др., 1992]. Эти процессы могли быть активизированы за счет тепловых и флюидных потоков на наиболее проницаемых участках литосферы с возникновением диапировых и плюмовых структур, промежуточных очагов магмообразования и др.

В целом можно отметить, что основные оловоносные площади Приамурья располагаются в зонах сочленения докембрийских консолидированных блоков земной коры, представленных срединными массивами, выступами фундамента, с мезозойскими геосинклинально-складчатыми сооружениями. Оловорудные площади локализуются в зонах разломов, в большинстве случаев сопровождающих области указанных структурных элементов складчатых систем.

Для характеристики строения земной коры и верхней мантии оловорудных и золоторудных районов были привлечены данные профильных исследований ГСЗ и МОВЗ, выполненных на территории Приамурья разными организациями. На блок-диаграммах отражена сложная картина блоково-слоистой структуры коры и верхней мантии, невыдержанность слоев коры и изменение скоростных свойств не только по вертикали, но и по латерали.

Мощность земной коры в пределах оловорудных районов Приамурья составляет 34-40 км. В золоторудных районах она понижается до 30 км. Наибольшая мощность земной коры зафиксирована по данным ГСЗ, а расчетная по гравитационному полю составляет до 40 км в Ямалинском, наименьшая (до 36 км) в Хинганском оловорудных районах. Наибольшая мощность неметаморфизованных осадочных отложений установлена для Кавалеровского и Комсомольского рудных районов. В Хинганском районе они отсутствуют, здесь на породах кристаллического фундамента залегают вулканические образования мощностью до 2.5 км.

Мощность «гранитного» слоя под оловорудными районами изменяется от 15 до 21 км, в золоторудных от 6 до 15 км, «диоритового» от 12 до 18 км, в золоторудных от 8 до 12 км и «базальтового» от 23 до 35 км и от 18 до 25 км соответственно. Интересным представляется отношение мощностей «гранитного» и «базальтового», «гранитного» и «диоритового» слоев, которое изменяется в первом случае в диапазоне от 0 до 0.8; во втором – от 0.8 до 1.5. По данным Э.Н. Лишневого (1980), для оловоносных районов Корякского нагорья соотношение между «гранитным» и «базальтовым» слоями, как правило, меньше единицы. Выявленную закономерность соотношения «гранитного», «базальтового» и «диоритового» слоев можно использовать как критерий для определения возможной оловоносности и золотоносности исследуемых территорий Приамурья.

При совмещении карт мощности рельефа земной коры, Δg , ΔT , сейсмоактивных зон с металлогеническими картами Приамурья отмечаются некоторые закономерности в размещении оловорудной минерализации, располагающейся в основном в пределах блоков с повышенной мощностью земной коры (Тугуро-Буреинский, Сихотэ-Алинский), интенсивных минимумов силы тяжести, чаще всего в слабоинтенсивных магнитных полях. Золоторудная – наоборот приурочивается к относительному повышению гравитационного и магнитного полей, она тяготеет к блокам с наиболее дифференцированными по морфологии глубинными границами со средней и повышенной мощностью земной коры.

Особый интерес вызывает строение земной коры и верхней мантии в пределах Гонжинского выступа, по периферии которого расположен ряд золоторудных узлов: Инимский, Талахи-Кутичинский, Улунгинский, Ольгинский, Боргуликанский и Игакский. Глубинные сейсмические и электроразведочные профили отражают важнейшие черты тектоники региона, расположенного в зоне коллизии Становой складчато-блоковой системы и структур Буреинского массива, трансформированной через зажатые между ними комплексы Амуро-Охотской складчатой системы. Рассмотрим сооружение Гонжинского выступа с позиций штамповых дислокаций, вызываемых внедрением гранитоидных плутонов, обязательных элементов РС, которые обуславливают деформации поперечного изгиба в породах кровли и куполообразование. Согласно экспериментальным данным В.И. Старостина (1985), в геологических телах, деформируемых путем поперечного изгиба,

возникают по вертикали две зоны: внешняя-растяжения и внутренняя-сжатия, которые разделяются нейтральной поверхностью. Степень относительной проницаемости среды возрастает снизу вверх в пределах каждой из зон. Зона растяжения фиксируется развитием массовых жильных систем, ветвящихся по восстанию. Это наиболее продуктивный интервал рудовмещающих структур, где развиты малосульфидные кварц-адуляровые, кварц-золоторудные метасоматиты, залегающие среди кварц-гидрослюдистых с адуляром или без него.

Для Гонжинского выступа устанавливаются две особенности штампового типа образования. Первая выражена высокой степенью дислоцированности вмещающей среды и надвигом древних архейских структур, вторая – в значительных масштабах выступа, занимающего около 15000 км². В связи с этим сооружение Гонжинского выступа представлено пластинообразными блоками, перемещающимися к склону купола под действием гравитационных сил. Купольно-очаговые структуры выступа характеризовались интенсивной магматической деятельностью, на ранней стадии которой были сформированы интрузии мезоабиссального верхнеамурского и гипабиссального буриндинского комплексов раннемелового возраста. Во второй период широкое развитие получил вулканизм с формированием в большей мере по периферии выступа вулканотектонических структур: Улунгинской и Арбинской на востоке и северо-востоке соответственно, Бургаликанской и Игакской – на севере, Талданской, Топаковской и Неверской – на западе, Чалбучинской, Кутичинской, Верхне-Магдагачинской и Дульдинской на юге.

Источником золота в пределах Гонжинской РС, по-видимому, являются мантийный плюм, вмещающие породы и продукты их фракционирования. Мобилизация золота из мантийных источников и его транспортировка к земной поверхности осуществлялась по глубинным разломам.

Приведенный механизм образования рудных систем в Дальневосточном регионе с помощью модели плитной тектоники находит удовлетворительное объяснение в большей степени для краевых частей плит, микроконтинентов, супертеррейнов, подвижных и вулканических поясов. При анализе центральных частей этих структур требуется другая модель. Для этой цели более всего подходит модель плюмотектоники.

Литература

Бортников Н.С., Ханчук А.И., Аникина Е.Ю., Гореликова Н.В., Гоневчук В.Г., Игнатьев А.В., Кокорин А.М., Коростелев П.Г., Ломм Т. Геохимия минералообразующих флюидов некоторых гидротермальных систем Сихотэ-Алиня (Дальний Восток, Россия) // Геология рудных месторождений. 2005. Т. 47. № 6. С. 537-570.

Копылов М.И. Модели оловорудных систем в сводовых поднятиях и вулканотектонических структур юга Дальнего Востока России // Руды и металлы. 2009. №4. С. 33-43.

Копылов М.И. Типы рудоносных систем (РС) // Геология и геофизика Приамурья. Хабаровск. 1997. С. 118-125.

Романовский Н.П., Рейнлиб Э.Л., Вашилов Ю.Я. О глубинной природе рудно-магматических систем Тихоокеанского типа // Тихоокеанская геология. 1992. №2. С. 66.

ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКОВ ПО ПОТОКАМ РАССЕЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Копылова Ю.Г., Гусева Н.В., Романова Т.И., Солдатова Е.А.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
e-mail: unpc_voda@mail.ru*

Академик Лев Владимирович Таусон [1976] в статье «Проблемы поисковой геохимии» опубликованной в сборнике трудов, посвященных 70-летию выдающегося исследователя геологии рудных месторождений академика В.А. Кузнецова, обозначил ряд ключевых моментов в методологии поисков глубокозалегающих рудных месторождений, имеющих большое научное и практическое значение и воспринятых нами, как программа совершенствования и развития геохимических методов поисков полезных ископаемых. На некоторых аспектах этой программы хотелось бы остановиться в данной работе.

Рассматривая условия формирования механических ореолов рассеяния для разных ландшафтно-климатических зон и анализируя генетическую классификацию механических ореолов рассеяния В.В. Поликарпочкина [1973], Л.В. Таусон высказывает мнение, что флювиальные ореолы, образованные подвижными средами, «следует относить не к ореолам, а к потокам рассеяния, которые, вместе с водными потоками рассеяния, по-видимому, следует выделять в особый класс образований механического рассеяния» [Таусон, 1976, стр 231-232]. При этом выделение главных типов механических ореолов рассеяния рудных месторождений им рассматривается **как начальная стадия исследований по проблеме распределения вещества в продуктах разрушения коренных пород и находящихся в них рудных залежей** (стр. 232).

Выделение флювиальных потоков рассеяния в особый класс образований механического рассеяния необходимо, по нашему мнению, также из соображений единства формирования их состава при разных типах выветривания, следуя жидкофазному механизму вторичного минералообразования. Трудом многих ученых, в том числе и иркутских геохимиков [Кашик, Карпов, 1978], установлена последовательность вторичного минералообразования, согласно которой последовательно образуются оксиды и гидроксиды железа и алюминия, каолинит, трехслойные глинистые алюмосиликаты (гидролюда, монтмориллонит) и карбонаты. Развитие учения о равновесно-неравновесном состоянии системы «вода–порода» на современном этапе [Шварцев, 1998] позволяет по-новому рассмотреть проблему формирования химического состава подземных вод, который контролируется не только поступлением в них элементов из горных пород, но и образованием вторичных гидрогенно-минеральных комплексов, устойчивых к условиям геохимической среды. Стадии эволюционного развития в системе «вода–порода» оцениваются по равновесию с алюмосиликатными и карбонатными минералами и характеризуются образованием гидрогенно-минеральных комплексов, соответствующих геохимическим типам подземных вод, отражающих существо протекающих процессов и учитывающих перераспределение химических элементов между твердой и жидкой составляющими потоков рассеяния. Одновременное изучение твердой и жидкой составляющих потоков рассеяния, как путь совершенствования методики геохимических поисков по потокам рассеяния, рассматривался Е.В.Квашневской [1957], поскольку таким образом учитываются особенности миграции химических элементов в условиях разных ландшафтов. В условиях многолетней мерзлоты преобладает накопление химических элементов в водах [Гусева, 2010]. В ландшафтно-геохимических условиях южной тайги и лесостепи изучение перераспределения химических элементов между твердой и жидкой составляющими потоков рассеяния на основе коэффициента геохимической подвижности элементов [Шварцев, 1998] показало, что большинство из них склонны концентрироваться в донных отложениях. При этом объемы их накопления в твердой фазе возрастают преимущественно с увеличением времени взаимодействия в системе «вода–порода», а коэффициент геохимической подвижности закономерно снижается в том же направлении [Солдатова, Гусева, 2012]. Установленные

особенности изменения геохимической подвижности элементов и закономерности их поведения в системе «вода–донные отложения» свидетельствуют о целесообразности проведения геохимических исследований по потокам рассеяния при одновременном изучении твердой и жидкой составляющих потока. Значимость подобных исследований возрастает при прогнозе масштабов оруденения по гидрогеохимическим данным, когда появляется необходимость учитывать миграцию элементов и уровни их накопления в твердой фазе.

Обоснование геохимических типов вод, выделяемых по составу вторичных минералов, с которыми достигается термодинамическое равновесие вод, базируется на изучении условий формирования состава вод в процессах выветривания горных пород. Использование этих генетических разновидностей вод, как однородные гидрогеохимические совокупности при определении параметров распределения химических элементов, способствуют повышению эффективности получаемой информации по распространенности химических элементов и их аномальных значений (статистически обоснованных фоновых и аномальных концентраций химических элементов в воде и донных отложениях).

Для надежного выделения аномальных концентраций при содержаниях элементов-индикаторов, сопоставимых с уровнем колебаний геохимического фона, что характерно при поисках для глубокозалегающих месторождений, рекомендуются разные приемы усиления слабых аномалий [Справочник..., 1990]. В частности, в качестве надежного критерия выявления слабых аномалий используется показатель контрастности [Справочник..., 1990], представляющий собой отношение полезного сигнала к уровню шума. При этом полезным сигналом считается превышение максимального содержания химического элемента в аномалии над фоном, а уровень помех определяет величина среднего квадратического (стандартного) отклонения фона. Использование этого приема (нормирования данных по полученным параметрам распределения химических элементов в каждом геохимическом типе вод) во всех точках наблюдения и создание массива нормированных по параметрам распределения данных позволяет широко применять геоинформационные технологии визуализации геохимических признаков прогнозируемого оруденения.

Остается важной, как и прежде [Таусон, 1976], задача правильной интерпретации выявления геохимических аномалий. В этой связи отдельно подчеркивается [Таусон, 1976] необходимость исследования, наряду с первичными ореолами рудных тел, также и ореолов рудного поля, понимая под этим участки аномальных концентраций не только рудных, но и «редких элементов в зонах гидротермалитов, которые захватываются изоморфно новообразованными минералами гидротермалитов или сорбируются ими» (стр. 236). «Различия в редкоэлементном спектре и уровнях контрастности аномальных концентраций элементов в **первичных ореолах полей рудных месторождений** и в **ореолах рудных тел** открывают возможности для анализа данных геохимического поискового опробования и достаточно **четкого выделения** в наблюдаемых интегральных ореолах составляющих, отвечающих **ореолам рудных тел и полей рудных месторождений**» [Таусон, 1976, стр. 237]. Выявление геохимических полей рудных месторождений теоретически обосновывается наличием на рудных месторождениях минералого-геохимической зональности. Прекрасной реализацией высказанных положений являются научные исследования в Забайкалье его учеников, последователей и продолжателей [Спиридонов и др., 2006].

Принимая во внимание, что геохимические процессы, а особенно, процессы выветривания, не происходят без участия воды, естественно предположить проявление соответствующих ассоциаций химических элементов и в водах при взаимодействии последних с рудовмещающими, околорудными и рудными образованиями с разным уровнем концентрации вещества. Задача состоит в том, чтобы понять механизм этого взаимодействия и научиться выделять ассоциации химических элементов на разных участках минералого-геохимической зональности рудных месторождений. Работами последних лет показана целесообразность использования в качестве гидрогеохимических критериев аномальные гидрогеохимические поля рудных месторождений, а не отдельные **ореолы (ареалы, потоки) химических элементов** [Макаров, 1990; Колотов, 1990]. Использование гидрогеохимических

полей как критериев потенциальной рудоносности недр обосновывается нами [Копылова и др., 1990] на выявленной соподчиненности и определенных пространственных закономерностях поведения в водах ассоциаций химических элементов, отражающих взаимодействие вод и отложений с разным уровнем концентрации вещества. Наличие парагенезисов растворенных в воде элементов является отражением механизма взаимодействия воды с горными породами и рудами. Проследить зональное строение гидрогеохимических аномалий (закономерности в распределении комплексов элементов) можно на основе использования факторного и корреляционного анализов распределения и взаимосвязи химических элементов на фоне общей выборки подземных вод.

Нанесение повышенных значений основных факторов, представленных ассоциациями петрогенных элементов, элементов-примесей породообразующих минералов, редкоземельных и рудогенных элементов на план и оконтуривание участков с интенсивным переходом в раствор тех или иных комплексов элементов дает возможность проследить их взаимоотношения и прогнозировать формирование гидрогеохимических полей зон минерализаций [Копылова и др., 1990; Копылова, 2000]. Карты ассоциаций элементов и аддитивных ареалов рудогенных элементов дают интегральную оценку распределения элементов в водах и позволяют объективно выделять гидрогеохимические поля, соответствующие прогнозируемым рудным месторождениям с учетом гидродинамических особенностей территории, оцениваемых по данным морфоструктурно-гидрогеологического анализа.

Примером применения этой методики в условиях многолетней мерзлоты [Гусева, Копылова, 2010] являются опытно-методические работы на Тоупугол-Ханмейшорской площади в районе золоторудного месторождения Новогоднее-Монто. Их результаты показали, что аномальное гидрогеохимическое поле месторождения имеет структуру, определяемую минералого-геохимической зональностью скарнового оруденения. В районе месторождения локализуются гидрогеохимические ореолы литофильных и пегматитофильных элементов, отражающих специфику процессов магматизма, а также ореолы сульфидо- и оксихалькофильных элементов, сопровождающих участки распространения сульфидов.

Опережающие гидрогеохимические работы в междуречье Ензорьяхи и Юньяхи Сибилейской площади показали [Гусева, 2010; Гусева и др., 2010], что все выделенные здесь аномальные гидрогеохимические поля имеют структуру, рассмотренную выше. Совмещением аномального гидрогеохимического поля с высококонтрастными ореолами золота в пределах рассматриваемой площади выделено одиннадцать участков, перспективных на золотое оруденение разных формаций – скарновой, приуроченной к аномальным гидрогеохимическим полям, и золото-кварцевой вне аномальных гидрогеохимических полей.

Наряду с участками, прогнозируемыми на золотое оруденение, в междуречье Ензорьяхи и Юньяхи выделены пять перспективных участков прогнозируемого оруденения полиметаллической специализации по высококонтрастным аддитивным ореолам Zn, Pb, Cu, Ag, Cd, локализующимся в пределах аномальных гидрогеохимических полей с высокой контрастностью цинка, свинца, серебра, кадмия, меди, кобальта, висмута, марганца, железа, цезия, рубидия, тория и урана.

В условиях южной тайги данная методика также была апробирована на территории Томь-Яйского междуречья (северная часть Колывань-Томской складчатой зоны), что также позволило обосновать аномальные гидрогеохимические поля и в их пределах выделить участки, перспективные на обнаружение золотого и полиметаллического оруденения.

Вместе с тем, создание унифицированной и рациональной методики геохимических поисков по потокам рассеяния диктуется необходимостью более глубокого познания процессов взаимодействия в системе «вода–горная порода–руда», а также и разработки рекомендаций и методических приемов, позволяющих проследить это взаимодействие в конкретных геолого-структурных и ландшафтно-геохимических условиях и обосновать аномальные геохимические поля как критерии рудоносности.

Решение поставленной задачи основывается на разрабатываемой нами методике картирования гидрогеохимических аномалий, в основе которой лежит оригинальный подход к разделению данных на однородные геохимические совокупности по геохимическим типам вод, обработке данных с использованием методов нормирования (стандартизации), при широкой реализации возможностей методов математической статистики и геоинформационных систем.

Литература

Гусева Н.В. Совершенствование методики гидрогеохимических поисков в условиях Полярного Урала (на примере междуречья Ензорьяхи и Юньяхи) // Автореферат диссертации на соискание ученой степени к. г.-м. н., 2010. – 48 с.

Гусева Н.В., Копылова Ю.Г. Структура аномального гидрогеохимического поля как гидрогеохимический критерий оруденения (на примере района золоторудного месторождения Новогоднее-Монто) // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 1. С.149-155.

Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Шварцев С.Л. Гидрогеохимические поиски золотого оруденения на междуречье Ензорьяха и Юньяха (восточный склон Полярного Урала)// Разведка и охрана недр. 2010. № 11. С. 54-58.

Кашик А.С., Карпов И.К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. – Новосибирск: Наука. 1978. – 152 с.

Квашневская Е.В. Поиски рудных месторождений по потокам рассеяния // Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. – М., Госгеолтехиздат, 1957. С. 146-157.

Колотов Б.А. Теоретические основы, методика и практика рациональных гидрогеохимических поисков рудных месторождений: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук / Б.А. Колотов. – М.: Ротапринт ВСЕГИНГЕО, 1990. – 48 с.

Копылова Ю.Г. Структура гидрогеохимических полей как отражение минералогическо-геохимической зональности прогнозируемого оруденения // Матер. регион. конф. «300 лет горно-геологической службе России». – Т.1. – Томск: «ГалаПресс», 2000. С.122-125.

Копылова Ю.Г., Большаков Э.И., Неволько А.И., Бычков В.Я., Дутова Е.М., Полтанова Л.М., Потылицына М.З. Опыт применения гидрогеохимического метода при поисках полезных ископаемых на северо-западном Салаире // Гидрогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых. – Новосибирск: Наука, 1990. С.55-70.

Макаров В.Н. Геохимические поля в районах криолитозоны и поиски месторождений полезных ископаемых: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. – Якутск, 1990. – 34 с.

Поликарпочкин В.В. Теория вторичных механических ореолов рассеяния и их генетическая классификация – В кн.: Вторичные ореолы рассеяния и их использование при поисках рудных месторождений на территории Сибири. – Улан-Удэ, Бурят. Кн. изд-во, 1973. С. 6-80.

Солдатова Е.А., Гусева Н.В. Исследование процессов перераспределения химических элементов в системе вода-донные отложения водотоков Томь-Яйского междуречья // Подземная гидросфера. Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. – Иркутск: Изд-во ООО «Географ», 2012. С. 246-249.

Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья, – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006 – 291 с.

Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / А.П. Соловов, А.Я. Архипов, В.А. Бугров и др, под редакцией А.П. Соловова. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

Таусон Л.В. Проблемы поисковой геохимии // Проблемы эндогенного рудообразования и металлогении. – Новосибирск: Наука, 1976. С. 229-238.

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В УЛЬТРАМАФИТАХ И МАФИТАХ СИБИРИ

Коробейников А.Ф.¹, Чернышов А.И.²

¹Томский политехнический университет, e-mail: rayu@tpu.ru

²Томский государственный университет, e-mail: aich@ggf.tsu.ru

Геохимическими исследованиями авторов и других геологов показано, что основными объектами неоднородного и аномального распределения благородных и редких металлов в литосфере оказываются породы ультрамафитовых и мафитовых комплексов. Выполненные в геолого-аналитическом центре «Золото-платина» ТПУ инверсионно-вольтамперометрические определения Au, Pt, Pd в ультрамафитовых породах Алтае-Саяна, Северо-Восточного Прибайкалья и Алдана обнаружили следующие содержания благородных металлов. Дуниты, гарцбургиты, верлиты, пироксениты Шаманского, Парамского массивов офиолитовой серии Прибайкалья характеризуются самыми низкими концентрациями золота (1.9-3.5 мг/т), платины и палладия (1.4-4 мг/т Pt и 5-11.3 мг/т Pd). К ним приближаются по средним содержаниям Au, Pt, Pd дуниты и верлиты Гулинского массива: 1.1-6.7 мг/т Au и 3-6 мг/т Pt и 16-19 мг/т Pd. Более существенными значениями средних содержаний Au, Pt, Pd отличаются дуниты, гарцбургиты, пироксениты, верлиты Оспинского и Харанурского массивов офиолитовой серии Восточного Саяна: 7.3-11.2 мг/т Au, 5-19 мг/т Pt и 5.2-31 мг/т Pd. Дуниты, гарцбургиты Калнинского массива офиолитовой серии Западного Саяна имеют умеренно повышенные содержания благородных металлов: 9-10 мг/т Au, 24-29 мг/т Pt, а Pd 25-60 мг/т. Существенно повышенные количества Au, Pt, Pd в ультрамафитах обнаружены в дунитах Инаглинского массива – зонального ультрамафитового комплекса Алдана: до 15.7 мг/т Au, 3-7 мг/т Pt и 3.4-26 мг/т Pd.

Процессы аутометасоматической серпентинизации и вторичной оливинизации серпентинитов не привели к существенному накоплению или сокращению благородных металлов – в них выявлено до 1.7-21 мг/т Au, 3-3.9 мг/т Pt и 3-10.2 мг/т Pd. Лишь в частично сульфидизированных разностях серпентинитов установлены повышенные содержания золота до 27.9 мг/т, платины до 9 мг/т и палладия до 32-59 мг/т. Полученные результаты позволяют дать общую оценку фоновых содержаний в первичных ультрамафитах изученных регионов в пределах 7-11 мг/т Au, 3-15 мг/т Pt и 5-12 мг/т Pd.

Золото в условиях верхней мантии

В исходных каменных и железных метеоритах содержания благородных металлов существенно выше, чем во всех типах горных пород земной коры и верхней мантии. Например, содержания Au в метеоритах колеблются от 0.01 до 4.51 г/т, а Pt, Pd, Rh составляют 1-11.2, 1-5.2 и 1-2.79 г/т [Коробейников, 1988; Рахимов, 1979; Олейников и др., 1998; Щербаков, 1974].

Широко проявившийся внутримантийный метасоматизм обеспечивал перераспределение благородных металлов в образованиях не только внешних, но внутренних геосфер Земли. Изучение характера распределения золота в неизменных и преобразованных включениях перидотитов, дунитов, эклогитов в кимберлитах Сибирской платформы показало крайне неоднородное его содержание от 0.5 до 47 мг/т и более (рис.). Глубинные включения обособились в ассоциациях двух групп пород: в относительно неизменных ультрабазитах с повышенными фоновыми содержаниями золота до 8-10 мг/т в среднем и в метасоматически преобразованных их разностях с содержаниями Au всего 2-4 мг/т.¹

¹ Пробы для аналитических исследований ксенолитов ультрамафитов в кимберлитовых телах Сибирской платформы были любезно предоставлены в разное время А.Ф. Коробейникову А.Д. Харьковским и Б.В. Олейниковым.

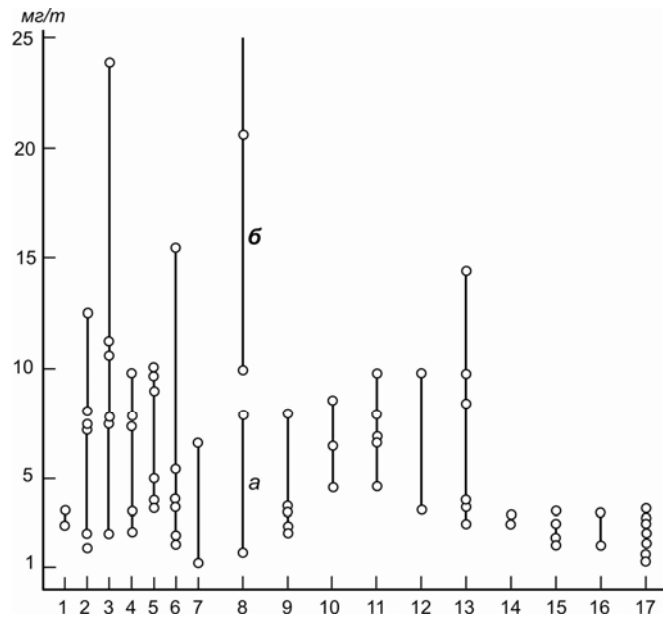


Рис. Распределение средних содержаний золота в ультрамафитах и кимберлитах Сибири и Урала. 1, 2 – Шаманский и Парамский массивы офиолитового комплекса СВ Прибайкалья; 3,4 – Оспинский и Харанурский массивы офиолитового комплекса Восточного Саяна; 5 – Калнинский массив офиолитового комплекса Западного Саяна; 6 – Инаглинский массив зонального ультрамафитового комплекса Алдана; 7 – Гулинский щелочно-ультрамафитовый массив Сибирской платформы; 8 – серпентиниты без сульфидов (а) и с сульфидами (б) апоультрамафитовые; 9-11 – ультрамафиты дунит-гарцбургитовой формации Алтае-Саяна: 9 – Кузнецкого Алатау, 10 – Западного и Восточного Саянов, 11 – Урала; 12 – ультрамафиты массивов Дальнего Востока; 13 – ультрамафиты дунит-пироксенит-габбровой формации Алтае-Саяна; 14 – ультрамафиты Чарского офиолитового пояса СВ Казахстана; 15 – кимберлиты Сибирской платформы; 16 – кимберлиты Лесото (ЮАР); 17 – метасоматизированные ультрамафиты во включениях в кимберлитах Сибирской платформы

В перекристаллизованных при мантийном метасоматозе гранатах из этих глубинных включений (из преобразованных гранатовых перидотитов) в кимберлитах содержание золота сократилось в два раза по сравнению с исходными породами: 1.8-3.8 мг/т вместо 6-10 мг/т в гранатах исходных пород [Коробейников, 1987, 1988]. Кроме того, пониженные содержания золота были установлены во включениях перидотитов, эклогитов, гранатов (возможно перекристаллизованных) в кимберлитах трубки «Обнаженная» Л.В. Ухановым, Н.Ф. Пчелинцевой [1972] в количествах 1.7 мг/т в перидотитах, 1.2 мг/т во флогопитизированных перидотитах и 2.2 мг/т в эклогитах. Все это свидетельствует о перераспределении и выносе металла флюидами при внутримантийном метасоматизме и о возможности формирования глубинных металлоносных термофлюидных систем.

Кроме дунитов, перидотитов, гарцбургитов пониженными содержаниями золота отличаются кимберлиты, лампроиты и карбонатиты. Они обеднены Au до 0,5–3 мг/т вместо обычных значений 6-10 мг/т в исходных ультрамафитах. Кимберлиты, лампроиты формировались на значительных глубинах мантии под воздействием глубинного внутримантийного щелочного метасоматизма.

При метасоматическом преобразовании ультрамафитов в условиях мантии вновь возникавшие минералы преобразуемых пород в отличие от первичных минералов исходных пород подвергались процессам «самоочищения» (по терминологии А.Е.Ферсмана) под воздействием глубинных высоконагретых флюидов. В результате выщелачиваемые металлы, находящиеся в виде примесей в минералах исходных пород, захватывались флюидопотоками и могли формировать высокотемпературные металлоносные термофлюидные потоки, формирующие глубинную магмо-термофлюидодинамическую металлоносную систему.

Дополнительными доказательствами участия мантийного вещества при формировании крупных комплексных золото-платиноидных рудных объектов могут служить постоянно выявляемые повышенные концентрации платиновых металлов до 1-9 г/т и более Pt, Pd, Os, Ir, Rh в золоторудных полях, рудных телах и околорудных метасоматитах ряда известных крупных и сверхкрупных золоторудных месторождений России и зарубежья [Коробейников, 1999].

Кроме того, глобальные процессы глубинной гранитизации внутримантийных и коровых пород (магматическое замещение по Д.С. Коржинскому) также приводят к перераспределению, выносу, накоплению тяжелых металлов в субстрате. Они происходят под воздействием глубинных термофлюидопотоков и могут служить доказательством заложения «глубинных магмо-термофлюидодинамических систем» как продуктов деятельности ядерно-нижнемантийных плюмов солитонного типа. Фиксируемые глубинным геофизическим зондированием блоки пониженных и отрицательных мантийных гравиметрических и магнитных аномальных зон, возможно, подтверждают существование периодически возникавших крупных структурных ловушек в верхней мантии и низах земной коры, пригодных для накопления глубинных нагретых металлоносных флюидов. Тем самым обеспечивалось заложение внутримантийных магмо-термофлюидодинамических рудообразующих систем. Крупность возникавших рудных объектов обеспечивалась размерами исходных структур-ловушек, а также солитонно-импульсным режимом неоднородной глубинной дегазации.

Наиболее дифференцированные ультрамафит-мафитовые интрузии характеризуются максимальными концентрациями золота и платиновых металлов. Из них хромитоносные зональные ультраосновные массивы нередко обладают промышленно значимой благороднометалльной минерализацией за счет обогащения этими металлами глубинными трансмагматическими флюидами промежуточных верхнемантийных очагов. Именно глубинные термофлюидопотоки обеспечивают появление и развитие магматических очагов на разных уровнях мантии и земной коры. Убедительные доказательства подобных глубинных накопительных процессов относительно золота приведены в ранней публикации Б.В. Олейникова и А.Ф. Коробейникова [1974] по материалам трапповых интрузий Сибирской платформы. Было показано, что благодаря притоку глубинных нагретых сквозьмагматических флюидных потоков, несущих благородные металлы, в промежуточных камерах происходит многократное насыщение ими поздних дифференцированных гипербазит-базитовых магм, ответственных за последующее рудообразование в сульфидоносных и хромитоносных интрузивах. Такие вторично обогащенные металлами магмы и послемагматические флюиды в условиях земной коры обеспечивали заложение промышленных скоплений металлов в сульфидоносных интрузивах и послемагматических месторождениях.

Заключение

1. Максимальными содержаниями перечисленных металлов отличаются железные метеориты и хондриты: Au до 4.7 г/т, Pt, Pd, Rh до 2.79-11.2 г/т.

2. Наиболее высокие концентрации Au, Pt, Pd, Re обнаружены в ультрабазитах наиболее дифференцированных магматитов дунит-пироксенит-габбровой формации по сравнению со слабо дифференцированными ультрабазитами дунит-гарцбургитовой (перидотитовой) формации: 6.8-9.8 мг/т Au вместо 2.7-8.7 мг/т Au в последних.

3. Промышленно интересные содержания золота и платиновых металлов установлены в хромитоносных и сульфидосодержащих ультрамафитах альпинотипного типа: до 300-2600 мг/т Au и более.

4. Внутримантийные глобальные процессы метасоматизма, выразившиеся в амфиболизации, приводят к перераспределению и выносу благородных металлов из замещаемых пород, например до 3.2-1.6 мг/т Au вместо 8.9-9.8 мг/т в исходных ультрамафитах. Выщелачиваемое из ультрамафитов золото (и возможно платиновых металлов) до 50 вес. % от исходного содержания металлов в замещаемых породах, скорее

всего, поступает во флюидную фазу формирующейся магмо-термофлюидодинамической рудообразующей системы внутримантийного типа.

5. Автометасоматические процессы серпентинизации, происходившие в мафит-ультрамафитах в условиях мантии и земной коры характеризуются существенным перераспределением и выносом благородных металлов при содержаниях в апоультрамафитовых серпентинитах до 3 мг/т при колебаниях от 1 до 3.2 мг/т Au.

6. Кимберлиты алмазоносных щелочно-ультраосновных формаций отличаются повсеместными пониженными содержаниями золота до 2.6-3.5 мг/т (кимберлиты Сибирского ареала и Южной Африки – Лесото). Такие пониженные концентрации благородных металлов в кимберлитах, лампроитах обусловлены также явлениями перераспределения и выноса Au внутримантийными процессами метасоматизма.

7. Можно полагать, что внутримантийные процессы метасоматизма, проявленные в ультрамафитах, обеспечивали формирование глубинных магмо-флюидодинамических металлоносных систем [Коробейников, 2007].

8. Проявляющиеся в земной коре процессы преобразования ультрамафитов с полным их переходом в серпентиниты также сопровождаются перераспределением и выносом золота и платиновых металлов из преобразуемых пород: содержания Au с 6-10 мг/т сокращаются до 3-3.3 мг/т. Лишь в зонах повышенной сульфидной минерализации серпентиниты несут повышенную концентрацию золота.

Следовательно, и внутримантийные и внутрикоровые процессы преобразования первичных ультрамафитов приводят к постепенному истощению их благородными металлами. Выщелачиваемые метасоматозом благородные металлы могли поступать в гидротермальные системы, сформировавшие в дальнейшем рудные месторождения.

Литература

Коробейников А.Ф. Золото в эндогенных процессах земной коры и мантии // Доклады АН СССР. 1988. Т. 299. № 5. С. 1233-1237.

Коробейников А.Ф. Мантийно-коровые рудообразующие системы комплексных месторождений благородных и редких металлов. – Томск: ТПУ, 2007. – 130 с.

Коробейников А.Ф. Нетрадиционные комплексные золото-платиноидные месторождения складчатых поясов. – Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1999. – 237 с.

Коробейников А.Ф. Условия концентрации золота в палеозойских орогенах. – Новосибирск: ИГиГ АН СССР, 1987. – 177 с.

Олейников Б.В., Копылова Ю.Г., Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А. Осмий в самородном железе континентальных базитов // Отечественная геология. 1998. № 6. С. 58-62.

Олейников Б.В., Коробейников А.Ф. Основные геохимические тенденции золота при эволюции базитовых расплавов в глубинных условиях // Вопросы рудоносности Якутии. – Якутск: ИГЯФ СО АН СССР, 1974. – С. 78-89.

Рахимов Х.Р. Геохимические особенности элементов платиновой группы и золота в различных фазах метеоритного вещества (с использованием радиоактивных методов анализа): Дисс. ... к.г.-м.н. – Ташкент, 1979. – 167 с.

Уханов Л.В., Пчелинцева Н.Ф. Содержание золота в перидотитах и эклогитовых включениях кимберлитовой трубки «Обнаженная» // Геохимия. 1972. № 2. С. 247-248.

Щербаков Ю.Г. Геохимия золоторудных месторождений в Кузнецком Алатау и Горном Алтае. – Новосибирск: Наука, 1974. – 278 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИС-ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕРРИТОРИИ ВОСТОЧНОЙ ЯКУТИИ НА НАЛИЧИЕ НОВОГО Fe-ОКСИДНОГО Cu-Au (IOCG) ТИПА РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Костин А.В.

Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН (ИГАБМ СО РАН), г. Якутск,
e-mail: kostin@diamond.ysn.ru

Фундаментальной проблемой геологии рудных месторождений является прогноз и поиски новых геолого-промышленных типов месторождений благородных металлов. К ним относится большая группа Fe-оксидных Au-Cu гидротермальных месторождений (IOCG – Iron oxide copper gold ore deposits) с Cu, Au, Ag, U, REE, Bi, Co, Nb, P и др., которые до настоящего времени на северо-востоке России неизвестны (рис.1), а перспективы их обнаружения не изучены.

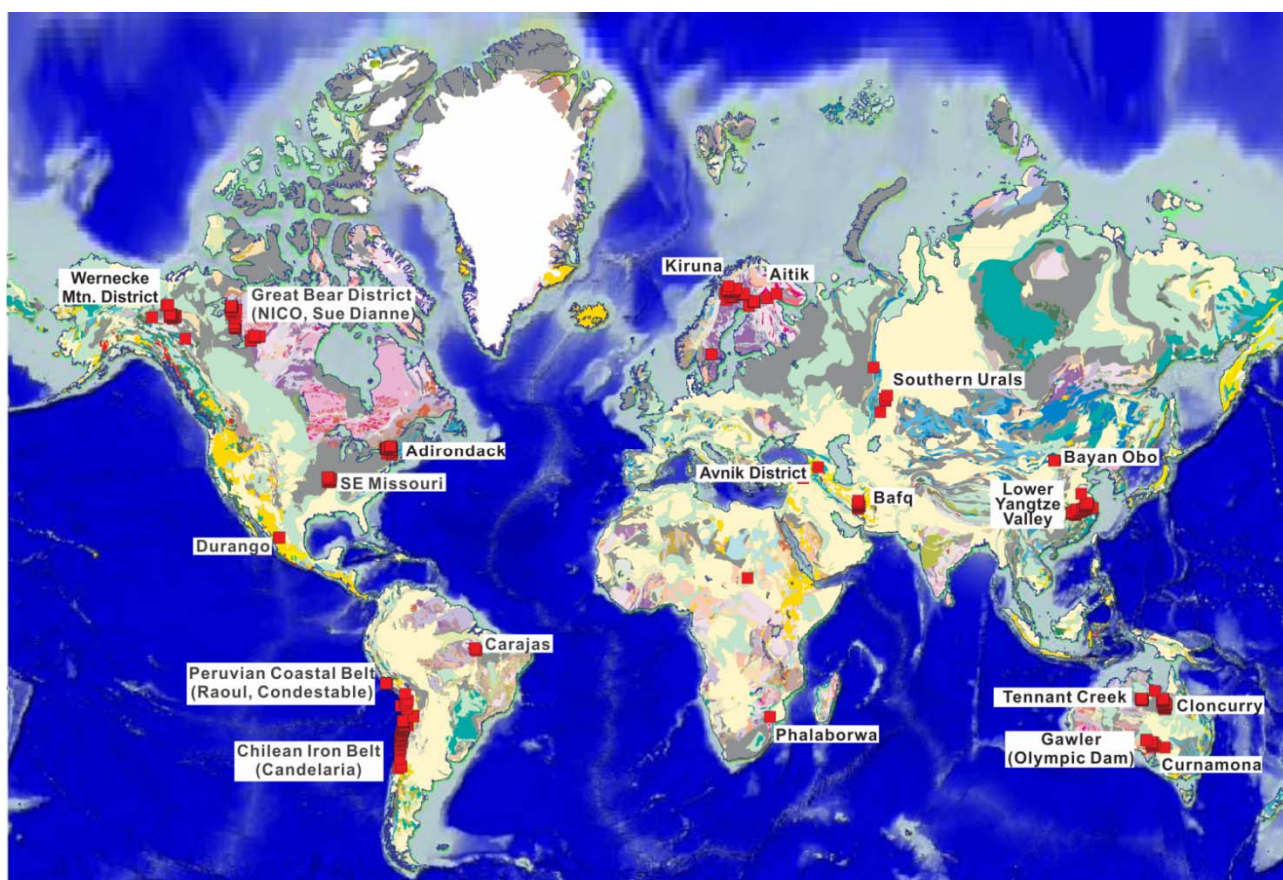


Рис. 1. Страны и провинции с наиболее важными IOCG-месторождениями [Corriveau, 2009].
Австралия: *Gawler* (Olympic Dam, Acropolis, Moonta, Oak Dam, Prominent Hill и Wirrda Well), *Cloncurry* (Ernest Henry, Eloise, Mount Elliot, Osborne и Starra), *Curnamona* (North Portia и Cu Blow), *Tennant Creek* (Gecko, Peko/Juno и Warrego); **Бразилия:** *Carajas* (Cristalino, Alemao/Igarapé Bahia, Salobo и Sossego); **Канада:** *Great Bear Magmatic Zone* (Sue-Dianne и NICO), *Wernecke* (West Coast skarns), *Central Mineral Belt* и месторождение Квуэджио; **Чили:** *Chilean Iron Belt* (Candelaria, El Algarrobo, El Romeral, Manto Verde и Punta del Cobre); **Китай:** месторождение Bayan Obo (Inner Mongolia), *Lower Yangtze Valley* (Meishan и Daye); **Иран:** *Bafq* (Chogust, Chadoo Malu и Seh Chahoon); **Мавритания:** Akjoujt; **Мексика:** *Durango* (Cerro de Mercado); **Перу:** *Peruvian Coastal Belt* (Raul, Condestable, Eliana, Monterrosas и Marcona); **Швеция:** *Kiruna* (Kiirunavaara, Loussavaara) и месторождение Aitik; **ЮАР:** Phalaborwa и Vergenoeg; **США:** *Southeast Missouri* (Pea Ridge и Pilot Knob); **Замбия:** Shimiyoka, Kantonga и Kitumba.

Выявление месторождений IOCG-типа началось с открытием в 1975 году в Австралии гигантского месторождения Olympic Dam (2 млрд. т руды, содержащей 1.1 % Cu, 0.5 г/т Au,

0.4 кг/т U_3O_8 , 0.24-0.45% La+Ce [Orris et al, 2002] и в 1987 году – La Candelaria в Чили (запасы 470 млн. т руды со средним содержанием 0.95% Cu, 0.22 г/т Au, 3.1 г/т Ag [Marschik et al, 2000]). Месторождения характеризуются более, чем 20% содержанием оксидов железа и дефицитом сульфидов. Рудные тела IOCG-месторождений обычно являются крупнотоннажными, представлены залежами типа "манто" и сложены брекчиями в зоне экзо- или эндоконтакта гранитоидных массивов. Месторождения IOCG группы образуются вблизи щелочных и известково-щелочных интрузий, с которыми также ассоциируют порфировые Cu-Mo или Cu-Au месторождения, Cu-Ag месторождения "манто", урановые месторождения, гематитовые и Au-PGE руды, полиметаллические Ag-Pb-Zn±Au жилы. Близповерхностное гипергенное обогащение U, Cu и Au может улучшить качество руд до экономически выгодных для отработки, что будет способствовать последующему вовлечению более бедных руд.

К основным чертам известных месторождений IOCG-типа можно отнести:

1. Гидротермальные черты. Все регионы с IOCG месторождениями характеризуются крупными площадями метасоматически измененных пород – от 10 до 100 и более км², включающие Na(Ca) и K-типы [Barton, Johnson, 1996 и 2004; Hitzman et al, 1992]. В большинстве IOCG-районов Na(Ca) изменения распространены на больших (100 и более км²) площадях, значительно превосходящих по площади IOCG минерализацию. Na(Ca) метасоматоз мобилизует базовые металлы – Fe, Cu, Pb, Zn [Gandhi, 2004]. Ключевой особенностью IOCG является ассоциация с высоко-K гранитоидами [Pollard, 2000]. K-метасоматоз мобилизует Cu, Au, U, REE и др., с ним связывается образование основных объемов магнетита/гематита.

2. Минерализация. Экономическая минерализация представлена халькопиритом ± борнитом и золотом, локализованными в Fe-оксидах. Гематиты характеризуют малоглубинные, магнетиты – глубокие уровни минерализации.

3. Геофизические черты. Массы Fe-оксидов, непостоянное присутствие сульфидов и широкое развитие изменений пород делают IOCG благоприятным объектом для магнитометрических [Костин и др., 2006; Костин, 2008], гравиметрических и других видов геофизических исследований. В сочетании с геологическими наблюдениями гравитационные и магнитные характеристики объектов хорошо отражают богатые Fe-оксидами рудные тела.

4. Внешние особенности на ДЗЗ. Использование данных многоспектрального оптико-механического сканирующего радиометра ETM+ позволяет уверенно выделять площади, содержащие Fe-оксидные руды [Костин, 2011; Костин, Осипов, 2012; Kostin, 2012]. Комбинация видимых синего (0.45-0.52 μm), зеленый (0.52-0.60 μm) и красный (0.63-0.69 μm) спектров может использоваться для выявления горных пород, богатых 2-х валентным (закисным) и 3-х валентным (окисным) железом. Также может использоваться тепловой инфракрасный канал (10,40-12,50 μm) для отображения темных минералов с высокой плотностью, к которым относятся массы гематита и гетита.

Время формирования месторождений IOCG-типа относительно эволюции Земли не является определяющим фактором [Nisbet et al, 2000]. Месторождения образовывались с архея (Salobo и Igarapé Bahia) до мезозоя (Chilean Iron Belt) [Requia et al, 2003; Sillitoe, 2003; Tallarico et al, 2004] в широком интервале глубин. В отличие от малоглубинных порфировых систем, на больших глубинах магма-флюидные системы не могут генерировать достаточно механической энергии для дробления вмещающих пород. В этих условиях IOCG-месторождения с преимущественно магнетитовыми рудами образуют разнообразные приуроченные к разломам залежи или представлены телами скарнов. На малых глубинах IOCG-месторождения выполнены рудными брекчиями (± вкрапленная минерализация), аналогичными гидротермальным брекчиям и системам сульфидных жил, характерных для многих порфировых Cu-Au месторождений.

Проведенное дешифрирование космических снимков (сервис ArcGIS online) территории Восточной Якутии позволило обнаружить большое количество полей со

специфическими для Fe-оксидов цветовыми оттенками – от темно-оранжевых до красновато-коричневых [Костин, 2011, 2012].

В полевой сезон 2011 года в пределах слабоэродированной группы Реп-Юрюинских plutонов (Тарынский рудно-россыпной узел, Восточная Якутия) было обнаружено обширное поле брекчированных ороговикованных пород с арсенопиритовым (рис. 2а) и Fe-оксидным (рис. 2б) цементом.



Рис. 2а. Брекция с арсенопиритовым цементом.

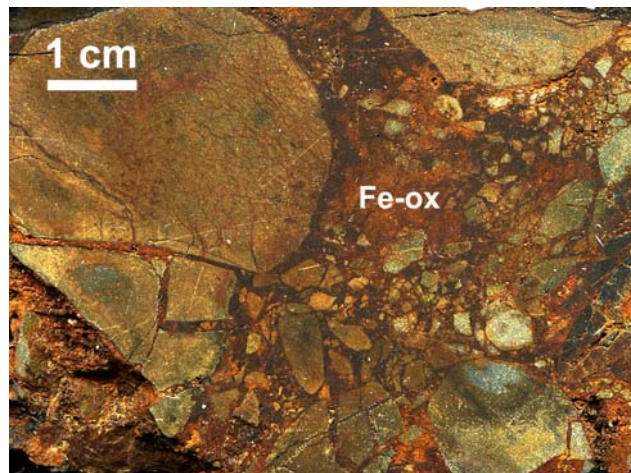


Рис. 2б. ИОСГ-брекция.

Во всех типах брекчий обломки имеют округлые формы, что может интерпретироваться, как результат растворения в агрессивных гидротермальных растворах. В составе обломков присутствуют граниты ранней фазы и ороговикованные породы зоны экзоконтакта. Цвет брекчий зависит от насыщенности гидроксидами железа и степени изменения в процессе гипергенеза и меняется от серого и темно-серого до разных оттенков коричневого и желто-коричневого. Поле брекчий зоны ороговикования Реп-Юрюинской группы plutонов было опробовано и проанализировано на рентгенофлуоресцентном спектрометре Niton XL3t 500, средние содержания элементов в брекчиях составляют (в %): Mn – 6.07, Co – 2.34, Ni – 0.29, U – 0.013, Th – 0.053, Mo – 0.009, Cu – 0.17, Hg – 0.21, As – 0.32, Pb – 0.06, Zn – 0.15, Sn – 0.032, W – 0.24, Au – 0.0214, Ag – следы. По данным химического количественного анализа содержание Fe варьирует от 14.25 до 56.43% (среднее – 26.03%).

Выводы

1. Полученные данные дают основание считать, что ИОСГ минерализация на Северо-Востоке России присутствует, а ее потенциал и геологические особенности совсем не изучены.

2. По классификации месторождений ИОСГ-типа обнаруженная Реп-Юрюинская геохимическая аномалия связана с Fe-оксидными- Au-U-Cu(\pm Hg \pm Co \pm Ni \pm Mo \pm W) брекчиями, приуроченными к кровле щелочных – известково-щелочных гранодиоритовых plutонов, что соответствует подтипу месторождений «Olympic Dam» (Австралия).

Литература

Костин А.В. ГИС как инструмент прогноза неоткрытых минеральных ресурсов серебра // Геология, тектоника и металлогения Северо-Азиатского кратона. Материалы Всероссийской научной конференции – Якутск: Издательство – полиграфический комплекс СВФУ, 2011 – Т. II. С. 84-87.

Костин А.В. ГИС как средство оценки рудообразующего потенциала интрузивных образований Верхоянского складчатого пояса (Восточная Якутия) // Геология, поиски и разведка рудных месторождений. Известия Сибирского отделения. Секция наук о Земле РАЕН. 2008. №7 (33). С. 97-105.

Костин А.В., Гольцова А.С., Лысенко М.С., Труфакина Т.В. Прогнозирование благороднометалльных рудных узлов Западного Верхоянья (Восточная Якутия) с использованием ГИС // Тихоокеанская геология. 2006. Т. 25. №5. С. 62-72.

Костин А.В., Осипов Л.В. Неоткрытые минеральные ресурсы и ГИС: Новая перспективная комплексная Au-U и Pt-Cu-Hg геохимическая аномалия Реп-Юрюинского рудного поля (Тарынский рудный узел, Восточная Якутия) // Наука и образование. 2012. №1 (65). С. 55-59.

Barton M.D., Johnson D.A. Evaporitic-source model for igneous-related Fe-oxide-(REE-Cu-Au-U) mineralization // *Geology*. 1996. V. 24. P. 259-262.

Barton, M.D., Johnson D.A. Footprints of Fe-oxide (-Cu-Au) systems: SEG 2004 Predictive Mineral Discovery Under Cover – Extended Abstracts, Centre for Global Metallogeny, The University of Western Australia. 2004. V. 33. P. 112-116.

Corriveau L. Mineral Deposits of Canada: Iron Oxide Copper-Gold (+/-Ag,+/-Nb,+/-REE,+/-U) Deposits: A Canadian Perspective // Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada, 490 de la Couronne, Québec, G1K 9A9, 2009. http://gsc.nrcan.gc.ca/mindep/synth_dep/iocg/pdf/deposit_synthesis.iocg.corriveau.pdf.

Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. A geochemical classification for granitic rocks // *J. Petrology*. 2001. V. 42. P. 2033-2048.

Gandhi S.S. Magmatic-hydrothermal Fe oxide±Cu±Au deposits: classification for a digital database and an overview of selected districts: IAVCEI General Assembly 2004, Pucón, Chile, CD-ROM, Abstracts01a_pt_169.

Hitzman M.W., Oreskes N., Einaudi M.T. Geological characteristics and tectonic setting of Proterozoic iron oxide (Cu-U-Au-LREE) deposits // *Precambrian Research*. 1992. V. 58. P. 241-287.

Kostin A.V. Undiscovered mineral resources and GIS: A new Iron Oxide Copper Gold (IOCG) deposit type in Eastern Yakutia with complex Au-U and Pt-Cu-Hg geochemical anomaly (Tarynskiy ore node) // Baikal International Conference "Geology of mineral deposits" Ulan-Ude, Enkhaluk on the Baikal. 2012. P. 16-17.

Marschik R., Leveille R.A., Martin W., 2000, La Candelaria and the Punta del Cobre district, Chile: Early Cretaceous iron-oxide Cu-Au (-Zn-Ag) mineralization, in Porter, T.M., ed., Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: A global perspective: PGC Publishing, Adelaide. V. 1. P. 163-175.

Nisbet B., Cooke J., Richards M., Williams C. Exploration for iron oxide copper gold deposits in Zambia and Sweden; Comparison with the Australian experience, in Porter, T.M., ed., Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: A global perspective: PGC Publishing, Adelaide. 2000. V. 1. P. 297-308.

Orris G.J., Grauch R.I. Rare earth element mines, deposits, and occurrences: USGS, Open-File Report 02-189. 2002. – 174 p.

Pollard P.J. Evidence of a magmatic fluid source for iron oxide-Cu-Au mineralisation, in Porter, T.M., ed., Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: A global perspective: PGC Publishing, Adelaide. 2000. V. 1. P. 27-41.

Requia K., Stein H., Fontboté L., Chiaradia M. Re-Os and Pb-Pb geochronology of the Archean Salobo iron oxide copper-gold deposit, Carajas mineral province, northern Brazil // *Mineralium Deposita*. 2003. V. 38. P. 727-738.

Sillitoe R.H. Iron oxide-copper-gold deposits: an Andean view// *Mineralium Deposita*. 2003. V. 38. P. 787-812.

Tallarico F.H.B., McNaughton N.J., Groves D.I., Fletcher I.R., Figueiredo B.R., Carvolho J.B., Rego J.L., Nunes A.R. Geological and SHRIMP II U-Pb constraints on the age and origin of the Breves Cu-Au-(W-Bi-Sn) deposit, Caraja's, Brazil // *Mineralium Deposita*. 2004. V. 39. P. 68-86.

ПОИСКОВАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ Fe-ОКСИДНОГО Cu-Au (IOCG) ТИПА РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ГИС-ТЕХНОЛОГИЙ (НА ПРИМЕРЕ ВОСТОЧНОЙ ЯКУТИИ)

Костин А.В.

Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН (ИГАБМ СО РАН), г. Якутск,
e-mail: kostin@diamond.ysn.ru

Все известные Fe-оксидные-Cu-Au (IOCG) месторождения являются частью большой группы Cu-Au порфировых месторождений, генетически связанных с высоко-К гранитоидными интрузиями магнетитовой серии. Интрузивные породы занимают широкий спектр – от А (anorogenic – продукты плавления нижнекоровых гранулитов или дифференциаты щелочно-базальтоидных магм) до I (igneous – продукты плавления метамагматических субстратов) типов [Corriveau, 2009] и по составу относятся к диоритам – гранитам, обогащенным U, F, Mo и REE. Гранитоиды А-типа в значительной степени обогащены Fe и относятся к железистым щелочно-известковым и железистым щелочным, большая их часть является металлюминиевыми. Гранитоиды I-типа преимущественно известково-щелочные и известковые и относятся к магнезиальному, но так же, как и гранитоиды А-типа, являются металлюминиевыми, реже пераллюминиевыми [Frost et al, 2001].

Использование ГИС-технологий для оценки рудопродуктивности плутонов является важным шагом в создании единой распределенной модели геологического строения территории Восточной Якутии. Для многих рудных месторождений установлена пространственная связь с интрузивными образованиями, что стимулирует попытки оценить потенциальную рудоносность последних.

Поскольку месторождения IOCG-типа на территории Восточной Якутии принципиально не искали, а их наличие в открытой печати не обсуждалось, то проведенное нами исследование является первой попыткой оценки потенциала территории на IOCG-тип минерализации. Для этого собран ГИС проект, который включает: 1. Интрузивные массивы; 2. Снимки сервиса ArcGIS online; 3. Поверхность магнитных аномалий.

Интрузивные массивы оцифрованы и преобразованы в геодатобазу формата Access, которая состоит из таблицы, описывающей геометрию плутонов с вычисленными площадями выхода на дневную поверхность, их пространственную привязку и названия. В геодатобазу добавлена таблица с химическими анализами интрузивных пород (всего более 4000 анализов). Обработка таблиц осуществляется с помощью запросов, один из которых группирует плутоны по имени и суммирует площади их выхода на дневную поверхность, создавая новую таблицу. В ее ключевом поле хранятся уникальные названия массивов, что удовлетворяет «первой нормальной форме» баз данных и позволяет устанавливать отношения с другими таблицами химических анализов. Характер отношений между таблицами – один ко многим.

На первом этапе выделяются рудопродуктивные на Fe, Cu, Au и U гранитоиды А и I-типов. Полученные выборки сопоставляются с локальными изометричными магнитными аномалиями для последующей детализации поиска.

Гранитоиды А-типа. Характеризуются высоким содержанием суммы щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), высоким значением соотношения $(0.9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})/\text{MgO}$ и низкими содержаниями Al_2O_3 , CaO, MgO [Склярков и др., 2001] и относятся к железистой серии [Frost et al, 2001]. Алгоритм фильтрации плутонов А-типа основывается на формуле для кривой, разделяющей железистую и магнезиальную серии магматических пород на диаграмме $\text{SiO}_2 - \text{FeO}^*/(\text{FeO}^* + \text{MgO})$, где $\text{FeO}^* = (\text{FeO} + 0.9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$, общий вид которой описывается уравнением $\text{FeO}^*/(\text{FeO}^* + \text{MgO}) = 0.46 + 0.005 \times \text{SiO}_2$, а запрос на выборку плутонов имеет вид:

$$(\text{FeO} + 0.9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{FeO} + 0.9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) > (0.46 + 0.005 \times \text{SiO}_2)$$

Гранитоиды I-типа. Характеризуются как метаглиноземистым, так и перглиноземистым составом, индекс ASI изменяется в них от 0.69 до 1.10, редко до 1.20 [Скляр и др., 2001]. Алгоритм фильтрации плутонов I-типа основывается на формуле выборки диапазона значений:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{CaO} - 1.67 \times \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \text{ в интервале от } 0.69 \text{ до } 1.1$$

На **втором этапе** с использованием ГИС-технологий выявляются участки с проявлением Fe-оксидной минерализации, которые потенциально могут относиться к IOCG-типу. Для них анализируются магматогенные системы на предмет потенциальной Fe, Cu, Au и U рудопродуктивности.

Уран. На примере месторождений Австралии показано [Schofield, 2009], что U-содержащие интрузивные породы глобально важны, хотя их роль в суммарном ресурсе урана до конца не выяснена. Валовый состав пород играет важную роль в геохимическом поведении урана в магматических системах, наибольшие его концентрации отмечены:

1. График ASI – U: индекс ASI в интервале от 0.9 до 1.2;
2. График $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{U}$: агпайтовый индекс в интервале от 0.6 до 1.0.

Медь и золото. Для анализа потенциала интрузий на Au-Cu и Cu-Mo минерализацию использовалась модель медно-порфировых месторождений Монголии [Gerel, 1995] в которой $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ отношение в интервале от 0.3 до 0.7 соответствует Cu-Mo, а от 0.7 до 1.3 – Au-Cu рудно-магматическим системам. Потенциально перспективные на Au-Cu оруденение интрузии относятся к высоко-К известково-щелочной и шошонитовой сериям [Костин, 2008].

Алгоритм фильтрации плутонов основывается на запросе вида:

Для перспективных Cu-Mo плутонов:

$\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ в интервале от 0.3 до 0.7

Для перспективных Cu-Au плутонов:

$\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ в интервале от 0.7 до 1.3

Полученные результаты. Анализ плутонов по трем алгоритмам: ASI – U; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{U}$ и $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ для Au-Cu систем позволил выделить общую для трех выборок группу плутонов, потенциальных на комплексную Cu-Au-U минерализацию: Верхнетирехтяхский, Восточно-Полоусный, Горное озеро, Друза, Ильныманский, Лего-Алазейский, Маган-Тасский, Право-Туостахский, Такалканский, Тарбаганнахский, Томмотский, Эликчанский. Просмотр снимков ArcGisOnline–i-cubed 15m eSAT с разрешением 15м позволил установить наличие Fe-оксидных полей у Верхнетирехтяхского, Друза, Право-Туостахского и Такалканского плутонов.

В крупных и хорошо эродированных плутонах выделяется два типа Fe-оксидной минерализации – непосредственно в интрузивных породах (ярко-желтые оттенки) и вдоль контура плутона в поле ороговикованных пород (темно-коричневый цвет), что хорошо видно на примере Такалканского гранодиоритового плутона (рис. 1), входящего в состав Главного батолитового пояса Восточной Якутии.

Для слабо эродированных, небольших по площади выхода плутонов характерно общее поле Fe-оксидной минерализации, однородное по цвету и, вероятно, минеральному составу. К ним относится попавший в выборку Верхнетирехтяхский плутон, расположенный на северном окончании Южно-Верхоянского долготного интрузивного пояса. Плутон находится на начальной стадии эрозии, а его поле Fe-оксидной минерализации показано на рис. 2.

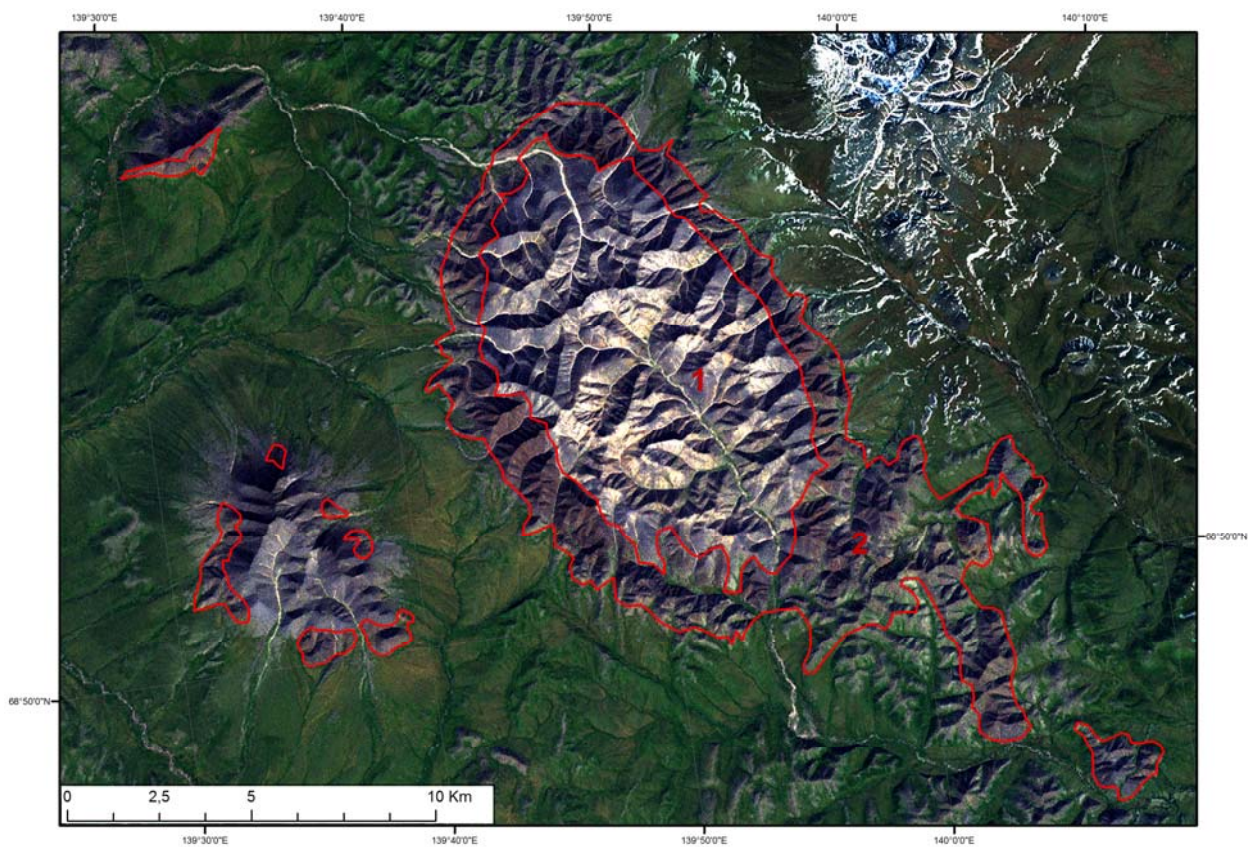


Рис. 1. Поле Fe-оксидной минерализации в контуре Такалканского плутона (1) – площадь 69.46 км² и в ороговикованных породах его окружения (2) – площадь 65.9 км².

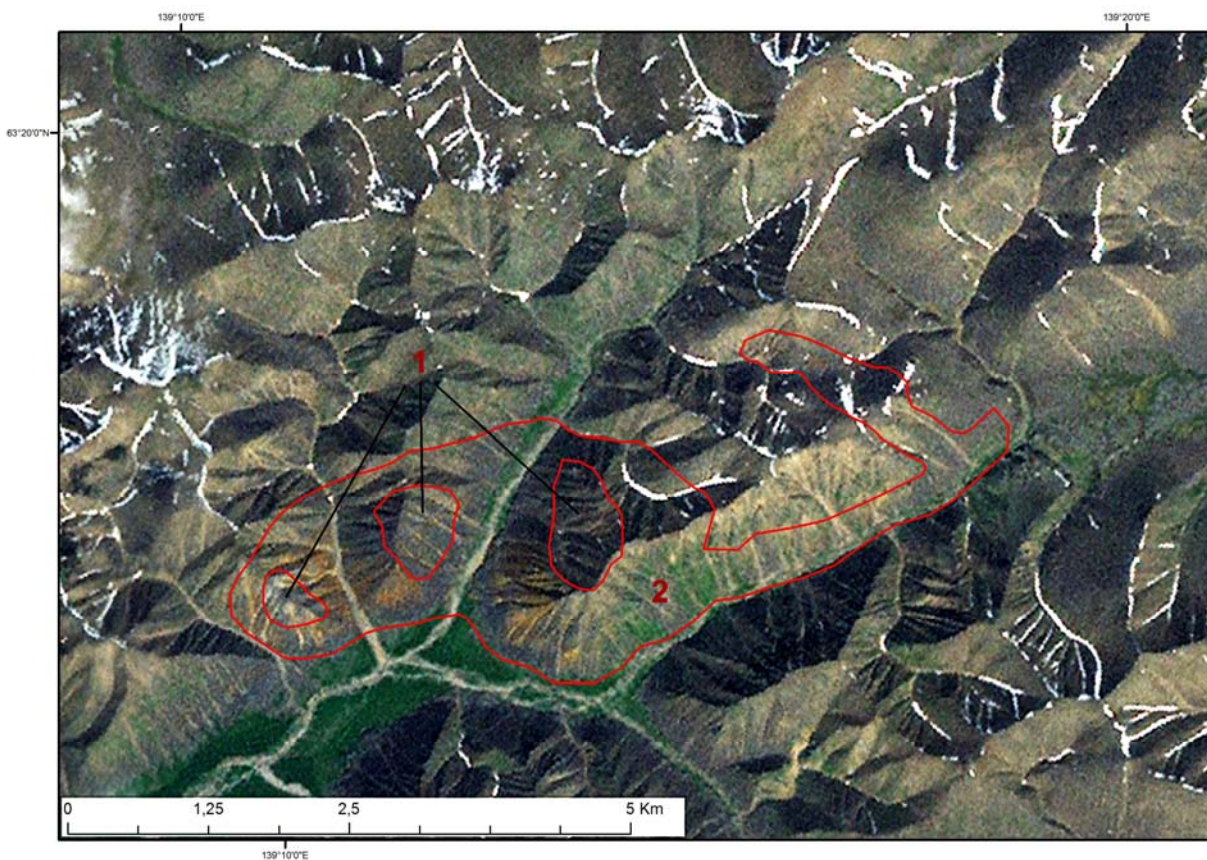


Рис. 2. Поле Fe-оксидной минерализации Верхнетирехтяхской группы гранодиоритовых плутонов – площадь 7.74 км² (1 – контуры плутонов, 2 – общий контур Fe-оксидной минерализации).

Выводы

Предлагаемая на основе ГИС-технологий поисковая модель для Fe-оксидного Cu-Au типа рудной минерализации позволяет выявлять IOCG-рудопродуктивные плутоны и наличие связанных с ними потенциальных минерализованных площадей.

Масштабы потенциальной IOCG-минерализации огромны – 135.6 км² для Такалканского плутона и 7.74 км² для Верхнетирехтяхского. При этом, 1 км² минерализованной площади при подвеске в 50 м и плотности руды 2.7 т/м³ дает 135 млн. т. руды. Даже при небольших содержаниях Au эти объекты могут представлять экономический интерес.

Литература

Костин А.В. ГИС как средство оценки рудообразующего потенциала интрузивных образований Верхоянского складчатого пояса (Восточная Якутия) // Геология, поиски и разведка рудных месторождений. Известия Сибирского отделения. Секция наук о Земле РАН. 2008. №7 (33). С. 97-105.

Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Миронов А.Г., Бараш И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И. Интерпретация геохимических данных. – М.: Изд-во «Интермет Инжиниринг», 2001. – 288 с.

Corriveau L. Mineral Deposits of Canada: Iron Oxide Copper-Gold (+/-Ag,+/-Nb,+/-REE,+/-U) Deposits: A Canadian Perspective // Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada, 490 de la Couronne, Québec, G1K 9A9, 2009. http://gsc.nrcan.gc.ca/mindep/synth_dep/iocg/pdf/deposit_synthesis.iocg.corriveau.pdf.

Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. A geochemical classification for granitic rocks // J. Petrology. 2001. V. 42. P.2033-2048.

Gerel O. Mineral resources of the western part of the Mongol-Okhotsk Foldbelt. In Ishihara S. & Czamanske G.K. eds. // Resource Geology. 1995. Special Issue 18. P. 151-157.

Schofield A. Uranium content of igneous rocks of Australia 1:5 000 000 maps – Explanatory notes and discussion. Geoscience Australia, Record. 2009/17. – 20 p.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД И РУД ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РОГОВИК (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

Кравцова Р.Г., Куликова З.И.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: krg@igc.irk.ru

Эпитермальное золото-серебряное месторождение Роговик находится в бассейне реки Колымы в северной части Балыгычано-Сугойского прогиба, в месте пересечения его субширотным Усть-Сугойским разломом [Кузнецов и др., 1992, Кузнецов, Ливач, 2005]. Район работ сложен породами вулканогенно-осадочной толщи нижней подсвиты омсукчанской серии (K_{10m1}), представленными пепловыми и витрокластическими туфами риолитового состава и туфогенными брекчиями.

Рудная минерализация месторождения Роговик сформировалась в два этапа. С ранним вулканогенным этапом связано формирование собственно Au-Ag руд. С более поздним этапом, обусловленным процессами гранитоидного магматизма, связано формирование руд, названных нами условно «преимущественно серебряными». На участках совмещения различных по возрасту рудоносных систем и с глубиной проявлены обогащённые Au и Ag руды, имеющие полиформационный состав (полиформационные Au-Ag руды). Рудная минерализация представлена, в основном, зонами прожилкования и маломощными непряжёнными жилами. Наиболее распространены сближенные адуляр-кварцевые и

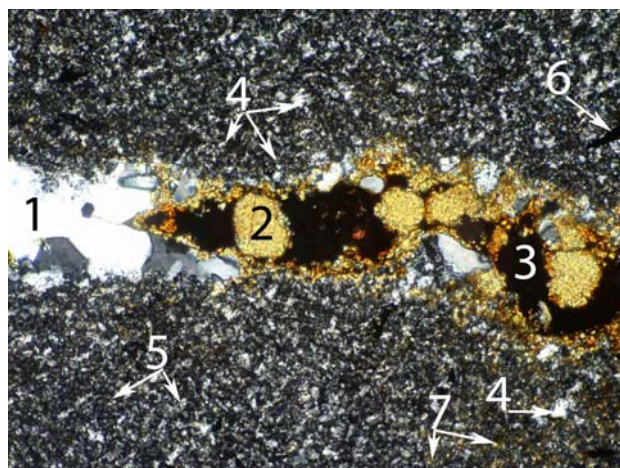
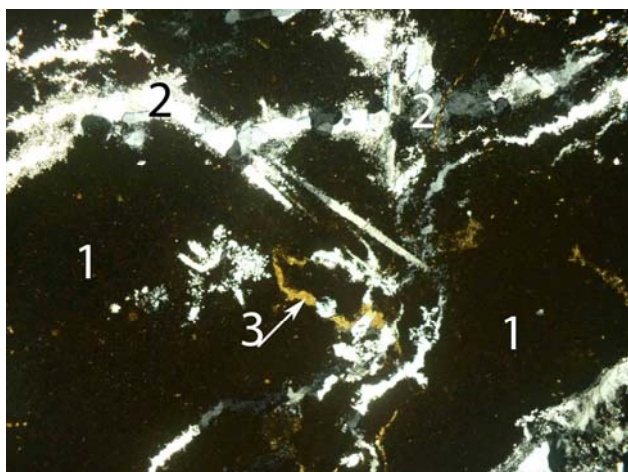
кварцевые жилы и прожилки мощностью от волосовидных до 4-8, редко 20 см, длиной до 20-30 м. Протяженность основной рудной зоны по простиранию составляет 1000 м, по падению редко превышает 200 м.

Нами в рудах месторождения Роговик установлено около 30 рудных минералов. Самым распространенным является пирит. Выделяется ряд разновидностей пирита: генерации пирита – I, II, III, IV; пирит, затронутый процессом арсенопиритизации; пиритовые конкреции. Пирит является «сквозным» минералом и основной составляющей всех рудных минеральных ассоциаций. Наличие такого количества разновидностей пирита свидетельствует о сложности и длительности процесса рудообразования. Встречаются также арсенопирит, галенит, сфалерит, халькопирит, марказит, мельниковит, магнетит.

Самородное золото (электрум) в рудных прожилках мелкое – 10-70 мкм и тонкодисперсное – < 10 мкм [Петровская, 1973; Зеленов, 1989]. Пробность изменяется в интервале от 200 до 680 ‰. В качестве часто встречающейся примеси присутствует ртуть. С глубиной в полиформационных Au-Ag и «преимущественно серебряных» рудах содержания Hg в золотилах повышается, достигая значений 18% и выше, образуется ртутистое золото, появляются Se, Te, Bi, Ge. При этом золотины представлены низкопробным электрумом (200-360 ‰).

Из минералов серебра самыми распространенными являются селениды серебра (науманит, агвиларит), высокортутистый кюстелит, аргентит-акантит, штромейерит, сульфосоли (прустит, пираргирит, полиаргирит, стефанит, полибазит) и блеклые руды (теннантит, тетраэдрит, фрейбергит). Реже встречаются самородное серебро, гессит, аргиродит, канфильдит. Зёрна рудных минералов в жилах составляют 2-3%, приурочены к краевым частям жил и к включениям переработанных вмещающих пород.

Нерудные минералы представлены кварцем, калиевым полевым шпатом, гидрослюдой, серицитом. По данным рентгеноструктурного анализа в рудных жилках и прожилках в верхних частях разреза калиевый полевой шпат предположительно представлен адуляром, а в нижних более высокотемпературным ортоклазом.



а б

Рис. 1а. Витрокластический туф с обломками пелитизированного вулканического стекла и кварцевым цементом.

1 – изотропное вулканическое стекло тёмного коричневого цвета, замещается глинистыми минералами, 2 – кварцевый цемент, 3 – ярозит. Поле зрения по горизонтали 4 мм. Николи +. Рис. 1б. Предрудные аргиллизиты. В прожилке кварца с рудными минералами: 1 – кварц, по краю прожилка гидрослюда; 2 – ярозит; 3 – пустоты. В породе: 4 – мельчайшие зёрнышки кварца, 5 – глинистые минералы, 6 – крапленность пирита и частицы углеродистого вещества, 7 – лейкоксен, здесь же мельчайшие зёрнышки ярозита. Поле зрения по горизонтали 0.6 мм. Николи +.

Первичные породы сохранились в виде реликтовых структур и частично затронуты вторичными процессами (рис. 1а). Широким развитием на площади пользуются процессы

площадной предрудной аргиллизации. Для аргиллизитов раннего Au-Ag этапа, образованных по туфам и туфогенным брекчиям, набор минералов одинаков. Они сложены преимущественно глинистыми минералами группы каолинита (60%) (рис. 1б). Промежутки между ними заполнены мельчайшими ксенобластовыми зёрнышками кварца (25%), чешуйками гидрослюды (иллита) и около кварцевых прожилков серицита. Рентгеноструктурный анализ проб показал отсутствие в аргиллизитах минералов группы монтмориллонита и наличие иллита. Почти повсеместно в аргиллизитах отмечается вкрапленность пирита.

На флангах месторождения и с глубиной образуются предрудные аргиллизиты более позднего «преимущественно серебряного» этапа минерализации, отличительной чертой которых являются появление карбоната, увеличение количества серицита, реже хлорита. В этих аргиллизитах широко проявлены процессы арсенипиритизации. Характерной особенностью всех аргиллизитов является обилие мелких тёмных зёрнышек и частиц, среди которых есть углеродистое вещество, гидроксиды железа, магнетит, лейкоксенизированные анатаз, сфен и рутил. Несмотря на низкие аномально-максимальные концентрации, отчетливо проявлена геохимическая ассоциация Zn-Pb-Cu, типичная для непромышленных зон рассеянной сульфидной минерализации, связанной с предрудными аргиллизитами [Кравцова, 2010].

При синрудных изменениях, связанных с Au-Ag этапом минерализации, образуются метасоматиты преимущественно адуляр-кварцевого, адулярового и кварцевого составов (рис. 2а). Они слагают верхние горизонты, а в контактах с рудными адуляр-кварцевыми жилами, жилками и прожилками адуляризация и окварцевание проявлены повсеместно. Кварц развивается, видимо, позже адуляра и может замещать его полностью в контактах с рудными жилами и в реликтах вмещающей породы внутри рудных жил. Серицит также тяготеет к рудным жилам. Количество адуляра и кварца в адуляр-кварцевом метасоматите варьирует в широких пределах. Адуляр чаще встречается в кристаллах с типичными ромбовидными сечениями, реже в зёрнах неправильной формы и сферолитах, размеры зёрен различны: от 0.04×0.02 – 0.06×0.03 мм в микрозернистых разновидностях до 0.1×0.08 – 0.5×0.2 мм в более крупнозернистых. Адуляр обычно слабо пелитизирован. Кварц в ксенобластовых зёрнах заполняет промежутки между зёрнами адуляра, часто включая мелкие кристаллики адуляра. Интерстиции между зёрнами кварца и адуляра заполнены гидроксидами железа, пелитовыми и углеродистыми частицами. Во всех разновидностях синрудных метасоматитов повсеместно развита вкрапленность пирита.

При изучении полей аномально-максимальных концентраций рудных элементов, связанных с этими околорудными метасоматитами, установлено, что в центральной части месторождения на верхних горизонтах ведущими элементами являются Au (1-5 г/т, КК=200-1000), Ag (20-50 г/т, КК=200-500), As (600-1000 г/т, КК=300-500), Sb (50-100 г/т, КК=100-200) и Hg (10-20 г/т, КК=50-100) – типоморфные элементы, характерные для вулканогенных руд эпitherмальной Au-Ag формации (КК – коэффициент контрастности).

Повышенные содержания Au, Ag, As, Sb и Hg связаны в первую очередь с наличием обильной прожилково-жильной и прожилково-вкрапленной рудной минерализации, а не со степенью метасоматической переработки пород. Вертикальная зональность метасоматитов проявляется в том, что на верхних частях разрезов, выше гипсометрической отметки 300 м, более проявлены гидрослюды и глинистые минералы, на интервале горизонтов 300-200 м преобладают процессы адуляризации.

Ниже 250-200 м в синрудных метасоматитах начинается постепенное развитие карбоната, который более интенсивно проявлен ниже горизонта 200 м, замещая там глинистые минералы и адуляр, образуются синрудные метасоматиты кварц-калишпат(адуляр)-карбонатного состава (рис. 2б).

При изучении полей аномально-максимальных концентраций рудных элементов, связанных с этими метасоматитами, установлено, что на среднерудных горизонтах месторождения ведущими являются элементы, типичные для преимущественно Ag

геохимических ассоциаций, такие, как Ag (50-100 г/т, КК=500-1000), As (100-600 г/т, КК=50-30), Sb (50-100 г/т, КК=100-200), Hg (10-20 г/т, КК=50-100), Pb (20-50 г/т, КК=1-2.5), Zn (200-400 г/т, КК=2.5-5) и В (100-200 г/т, КК=5-10), характерные для «преимущественно серебряного» типа руд.

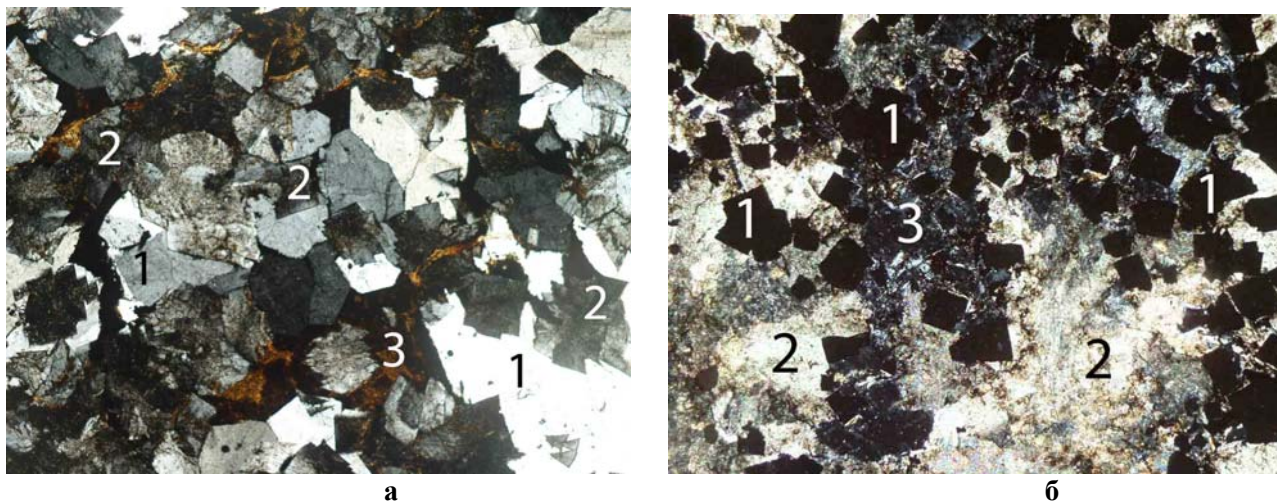


Рис. 2а. Синрудный адуляр-кварцевый метасоматит в контакте с рудной жиллой с Au-Ag оруденением.

1 – зёрна кварца; 2 – пелитизированный адуляр, 3 – почти непрозрачный агрегат из гидроксидов железа, пелитовых и углеродистых частиц, иногда ярозита, заполняющий интерстиции между зёрнами адуляра и кварца. Поле зрения по горизонтали 3.6 мм. Николи +.

Рис. 2б. Метасоматит кварц-калишпат(адуляр)-карбонатного состава с обильной вкрапленностью пирита с «преимущественно серебряным» оруденением. 1 – кристаллы пирита, 2 – карбонат, 3 – адуляр, замещается карбонатом. Поле зрения по горизонтали 1.3 мм. Николи +.

В нижних частях разрезов, наряду с синрудными метасоматитами кварц-калишпат(ортоклаз)-карбонатного состава, увеличивается также количество серицита и углеродистого вещества. Ниже отметки 150 м в жилах появляются хлорит и предположительно гипс. Карбонат начинает интенсивно развиваться и в жилах, которые представлены полиформационными Au-Ag рудами.

При изучении полей аномально-максимальных концентраций рудных элементов, связанных с этими метасоматитами и рудами, в геохимических ассоциациях, помимо главных элементов, характерных для преимущественно Ag ассоциаций, таких, как Ag, As, Sb, Hg, Pb, Zn, В, отмечаются очень высокие концентрации Au (до 100 г/т) и Hg (до 20%). В таких ассоциациях с глубиной появляются высокие содержания Se (до 600 г/т), Те (до 30 г/т), Вi (до 15 г/т) и Ge (до 100 г/т). Отчетливо видно, как усложняется качественный и количественный состав руд и связанных с ними полей аномальных концентраций элементов.

Таким образом, в центральной части месторождения, на верхнерудных горизонтах, широко проявлены Au-Ag ассоциации элементов, которые связаны с собственно вулканогенными рудами эпитермальной золото-серебряной формации. Вмещающие их породы представлены метасоматитами преимущественно адуляр-кварцевого, адулярового и кварцевого составов. Основные типоморфные элементы здесь – Au, Ag, Hg, Sb и As.

Особый интерес представляют преимущественно Ag ассоциации элементов, которые обычно приходят на смену Au-Ag. Выявлены они, главным образом, на флангах, среднерудных горизонтах и ниже, на интервалах, затронутых процессами реювенации. Они тесно связаны с рудной минерализацией, названной нами «преимущественно серебряной». В них наблюдаются высокие концентрации Ag, As, Sb, Hg, может присутствовать в небольших количествах Au, появляются Pb, Zn, В. Усложняется качественный и количественный состав ассоциаций элементов.

Мы считаем, что «преимущественно серебряное» оруденение сформировалось в более поздний, по отношению к Au-Ag, этап, связанный с процессами гранитоидного магматизма.

По геофизическим данным объект располагается над изометричным выступом крупного интрузивного тела, залегающего в основании Балыгычано-Сугойского прогиба. Глубина залегания кровли выступа оценивается в 0.3-0.5 км [Кузнецов, Ливач, 2005]. Вмещающие «преимущественно серебряное» оруденение структуры (разрывные нарушения, зоны трещиноватости) занимают секущее положение по отношению к структурам, вмещающим Au-Ag оруденение. По их положению в пространстве был сделан вывод, что формирование «преимущественно серебряных» руд связано с рудоносными структурами северо-восточного простирания, а Au-Ag – северо-западного. На участках совмещения различных по возрасту рудоносных систем (центральная часть площади и с глубиной) проявлены наиболее богатые на Au и Ag руды, имеющие полиформационный состав (полиформационные Au-Ag руды).

Опыт проведения минералого-геохимических исследований на территории Северо-Востока России в рудных районах центральной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (Омсукчанский, Эвенский, Хасынский) позволяет предположить, что месторождение Роговик – это не единственный и, возможно, не главный рудный объект на этой территории. Полученные результаты позволяют оптимистично оценивать данную территорию на предмет обнаружения новых золото-серебряных и серебряных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00214) и СО РАН (проект № 48).

Литература

- Зеленов В.И. Методика исследования золото- и серебросодержащих руд. М.: Недра, 1989. 302 с.
- Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2010. – 292 с.
- Кузнецов В.М., Ливач А.Э. Строение и металлогеническое районирование Балыгычано-Сугойского прогиба // Проблемы металлогении рудных районов Северо-Востока России. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2005. – С. 156-176.
- Кузнецов В.М., Пальмская З.А., Пузырёв В.П., Пчелинцева Р.З., Степанов В.А., Щитова В.И. Золото-серебряное оруденение в криптовулканической структуре // Колыма. 1992. № 3. С. 5-8.
- Петровская Н.В. Самородное золото. – М.: Наука, 1973. – 347 с.

РУДОГЕНЕРИРУЮЩИЕ ГРАНИТОИДЫ АМУДЖИКАНСКОГО КОМПЛЕКСА ДАРАСУНСКОЙ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Куликова З.И., Зорина Л.Д.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: kulikova@igc.irk.ru

Дарасунский рудный район расположен в 70 км к северо-западу от Монголо-Охотской сутуры, по которой на рубеже ранней и средней юры в процессе коллизии сочленились Сибирский и Монголо-Китайский континенты [Зорин и др., 1998; Спиридонов и др., 2006]. Границы его определяются Дарасунской очагово-купольной структурой с диаметром 50 км, осложнённой структурами более высоких порядков [Зорина и др., 1989]. Теремкинско-Дарасунской вулканокупольной структурой четвёртого порядка контролируется Дарасунский рудный узел, представляющий собой единую золоторудно-магматическую систему (РМС), включающую породы амуджиканского комплекса, с которыми генетически связано золотое оруденение [Спиридонов и др., 2006 и др.], предрудные пропилиты, синрудные листвениты-березиты и рудные тела Дарасунского, Теремкинского и Талатуйского месторождений золото-кварц-сульфидной формации.

Среди пород амуджиканского комплекса выделяются субвулканические тела гранодиорит-порфиров Дарасунского месторождения и Кольцевой аномалии, ранее названных плагиогранит-порфирами [Тимофеевский, 1972], покров эффузивов латитовой серии в северной части рудного узла, а также дайки кислого и среднего состава. Особо следует отметить вытянутую почти на 9 км в северо-западном направлении дайку гранодиорит-порфиров, прослеживающуюся от субвулканической интрузии Дарасунского месторождения до покрова вулканитов в низовьях рек Соколан и Теремки (рис. 1). Дайка является крупной магмоподводящей и магмораспределяющей структурой [Аферов, 1971].

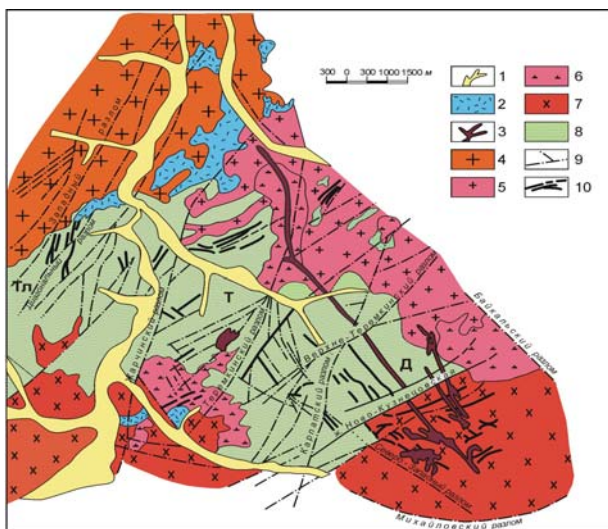


Рис. 1. Геологическая схема Дарасунского рудного узла (составлена с использованием материалов Дарасунской геологоразведочной экспедиции, 1986 г.). 1 – четвертичные отложения. Амуджиканский комплекс ($J_{2,3}$): 2 – вулканиты, 3 – субвулканические и дайковые тела диоритовых порфиров, гранодиорит-порфиров, гранит-порфиров и др. Амананский комплекс (Т): 4 – биотит-роговообманковые граниты, гранодиориты. Олекминский комплекс (PZ_3-MZ_1): 5 – биотитовые и лейкократовые граниты, 6 – сиениты, граносиениты, кварцевые сиениты. Крестовский комплекс (PZ_2): 7 – диориты, кварцевые диориты, гранодиориты. Кручининский комплекс (PZ_1): 8 – гранитизированные габбро, амфиболиты, габбро-диориты, троктолиты; 9 – тектонические нарушения; 10 – рудные тела. Месторождения: Д – Дарасунское, Т – Теремкинское, Тл – Талатуйское.

Возраст пород амуджиканского комплекса по разным источникам оценивается в 175-111 млн лет [Тимофеевский, 1972; Пахольченко и др., 1987; Плюснин и др., 1988; Зорина и др., 1990; Спиридонов и др., 2006; Чернышев и др., 2012]. На Дарасунском месторождении породы амуджиканского комплекса представлены сложной каркасной интрузией, имеющей штокообразную форму, и дайками. В штоке преобладают гранодиорит-порфиры (возраст 170 ± 10 млн лет) – производные высококаалиевой известково-щелочной магмы (рис. 2а, 2б). В штоке и дайках отмечаются также субщелочные диоритовые порфириты шошонит-латитовой серии (174 ± 10 и 156 ± 5 млн лет), кварцевые диоритовые порфириты высококаалиевой известково-щелочной серии (174 ± 10 и 145 ± 5 млн лет), гранит-порфиры – производные высококаалиевой известково-щелочной магмы (160 ± 5 млн лет), сиенит-

порфиры калиевой щелочной серии (169 ± 5 млн лет), граносиенит-порфиры и дайки аплитов (возраст 145 ± 4 млн лет) шошонит-латитовой серии.

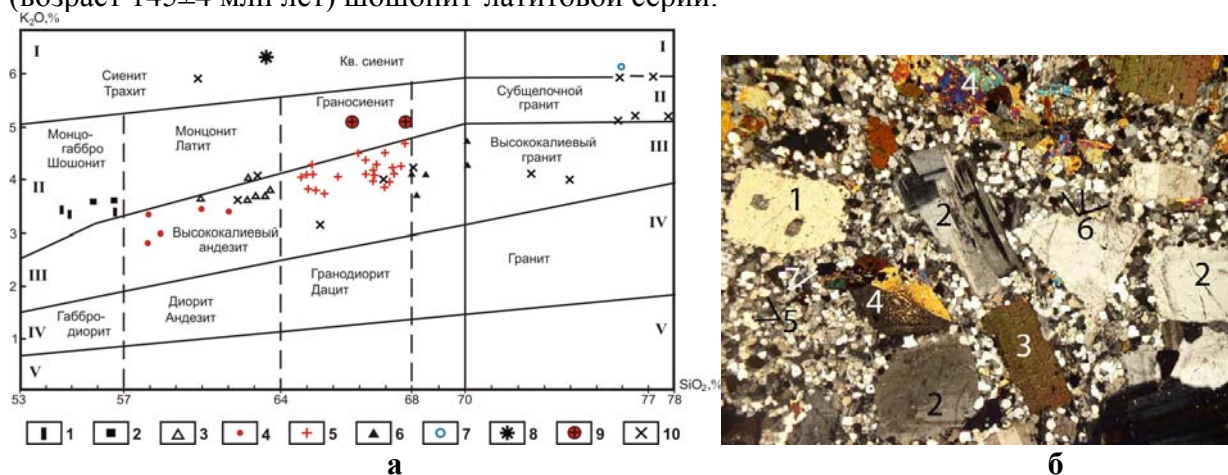


Рис. 2а. Соотношение K_2O и SiO_2 в породах Дарасунской каркасной интрузии и Теремкинско-Дарасунской вулcano-купольной структуры. Породы Дарасунской интрузии: 1 – диоритовые порфириты (шток), 2 – диоритовые порфириты (дайка), 3 – кварцевые диоритовые порфириты (шток), 4 – кварцевые диоритовые порфириты (дайка), 5 – гранодиорит-порфиры (шток), 6 – гранит-порфиры, 7 – аплиты, 8 – сиенит-порфиры, 9 – граносиенит-порфиры. 10 – вулканические породы Теремкинско-Дарасунской вулcanoкупольной структуры. Поля составов отдельных типов пород по [Ewart and Taylor, 1969; Gill, 1981], серии: I – калиевая щелочная, II – латитовая, III – высококалиевая известково-щелочная, IV – известково-щелочная, V – толеитовая. Рис. 2б. Гранодиорит-порфир. Порфировые вкрапленники: 1 – кварца, 2 – плагиоклаза, 3 – биотита, 4 – роговой обманки; основная масса: 5 – кварц, 6 – полевые шпаты, 7 – магнетит. Поле зрения по горизонтали 3.75 мм. Никולי +.

Для Теремкинского месторождения характерен широкий спектр даек сложного переменного состава с постепенными переходами вулканических стекол в фельзит-порфиры и фельзит-порфиров в плагиопорфиры (рис. 3а, 3б). Дайки плагиопорфиров и фельзит-порфиров имеют пологое залегание и играют роль экранов, под которыми в определенных структурах, как в ловушках, локализируются рудные тела. Дайки плагиопорфиров (возраст 175 ± 5 млн лет) являются производными преимущественно шошонит-латитовой магмы, единичные пробы – высококалиевой известково-щелочной. Среди фельзит-порфиров выделяются дорудные (169 ± 5 млн лет) и пострудные (118 ± 4 ; 112 ± 5 и 111 млн лет) разности. Преобладают породы высококалиевой известково-щелочной серии, менее шошонит-латитовой, и отдельные пробы относятся к калиевой щелочной и известково-щелочной сериям. На месторождении выделено несколько разновидностей вулканических стёкол (рис. 4): свежие зелёные стёкла ($Rb/Sr=3.81$, возраст 151 ± 15 млн лет), свежие бурые ($Rb/Sr=0.09$, возраст 162 ± 5 млн лет), зелёные с бурыми сферолитоподобными образованиями ($Rb/Sr=3.76$), зелёные с полосками яшмовидного «матового» стекла ($Rb/Sr=0.82$), полосчатые яшмовидные ($Rb/Sr=0.57$, возраст 132 ± 10 млн лет). Вулканические стёкла, как бурые, так и зелёные, занимают преимущественно область производных высококалиевой известково-щелочной магмы, редко – калиевой щелочной, шошонит-латитовой и нормальной известково-щелочной. Покровные фации представлены пёстрой гаммой пород от трахибазальтов, трахиандезитов, латитов до риолитов и вулканических стёкол. Возраст их 160 ± 10 , 165 ± 10 млн лет. На всех месторождениях Дарасунской РМС с породами амуджиканского комплекса связаны тела взрывных брекчий, игравшие роль подводящих каналов для рудоносных эманаций [Куликова и др., 1996; Прокофьев и др., 2005].

Содержания золота в породах Дарасунской интрузии варьируют от 0.005 до 0.23 г/т, в вулканиках Теремкинско-Дарасунской вулcanoкупольной структуры от 0.0007 до 0.003 г/т.

Начальный этап образования прерудных пропицитов датируется Rb-Sr методом в 150 ± 8 млн лет, синрудных лиственитов-березитов от 145 до 111 млн лет [Пахольченко и др., 1987; Плюснин и др., 1988]. По данным И.В. Чернышева и др. [2012] возраст березитов оценивается K-Ag и Rb-Sr методами в 161 ± 3 и 158 ± 3 млн лет. Первые оценки возраста золотых руд Дарасунского месторождения Sm-Nd методом показали их возраст около 100 млн лет [Прокофьев и др., 2006].

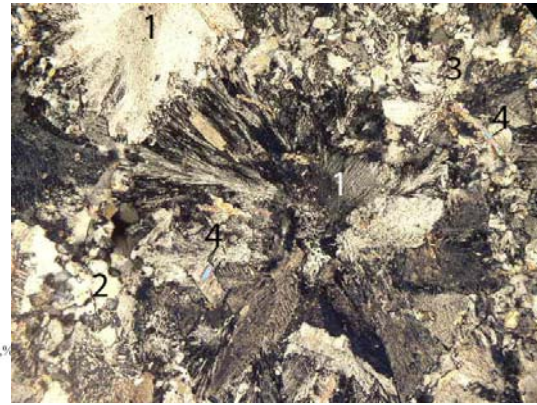
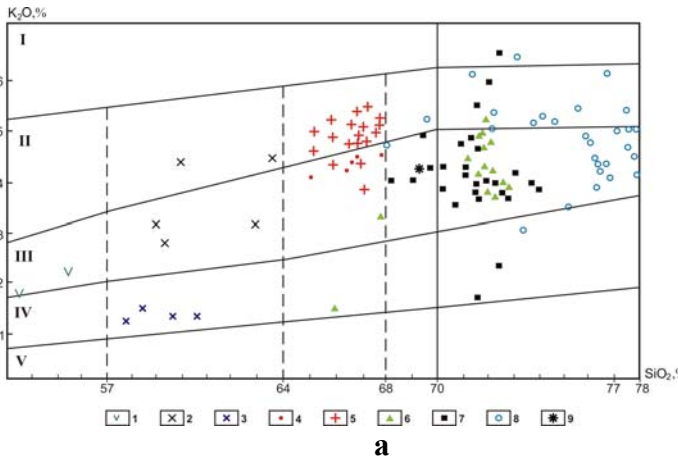


Рис. 3а. Соотношение K_2O и SiO_2 в породах амуджиканского комплекса на Теремкинском месторождении. 1 – субщелочные диоритовые порфириты; 2 – субщелочные кварцевые диоритовые порфириты; 3 – кварцевые диоритовые порфириты; 4 – гранодиорит-порфириты; 5 – плагиопорфириты; 6 – зелёные вулканические стёкла; 7 – бурые, коричневые вулканические стёкла; 8 – фельзит-порфириты; 9 – сиенит-порфириты. Поля составов отдельных типов пород по [Ewart and Taylor, 1969; Gill, 1981], серии: I – калиевая щелочная, II – латитовая, III – высококалийная известково-щелочная, IV – известково-щелочная, V – толеитовая. Рис. 3б. Фельзит: 1 – сферолит кварц-полевошпатового состава, 2 – кварц в основной массе, 3 – полевые шпаты в основной массе, 4 – серицит. Поле зрения по горизонтали 1.5 мм. Никולי +.

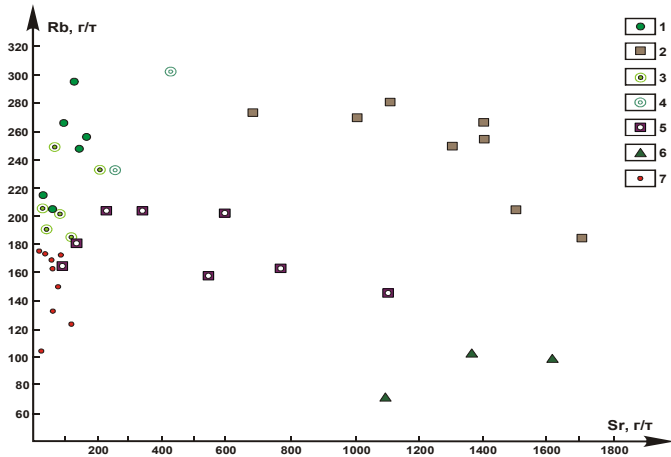


Рис. 4. Соотношения Rb и Sr в вулканических стёклах амуджиканского комплекса. Теремкинское месторождение. 1 – свежие зелёные стёкла; 2 – свежие бурые стёкла; 3 – зелёные стёкла с бурыми сферолитоподобными образованиями; 4 – зелёные и зеленовато-бурые с полосками яшмовидного «матового» стекла; 5 – яшмовидные «матовые» с полосчатой текстурой; 6 – краевая часть даек; 7 – фельзит-порфириты.

Распределение редкоземельных элементов с отсутствием европиевого минимума, вариации значений $^{87}Sr/^{86}Sr$ от 0.7050 в гранодиорит-порфирах до 0.7130 в фельзитах, изотопия свинца и серы [Плюснин и др., 1988], изотопный состав серы, кислорода и углерода [Прокофьев и др., 2000], а также свинца [Чернышев и др., 2012], расчёт редкометалльных индексов дают основание рассматривать породы амуджиканского комплекса как первичные выплавки глубинного мантийного вещества. Преобладание производных высококалийной известково-щелочной магмы и наличие пород нормальной известково-щелочной серии объясняется плавлением корового материала под воздействием латитовой магмы, происходит смешение коровых и мантийных расплавов и ассимиляция корового материала мантийными магмами [Спиридонов и др., 2006]. Месторождения выявлены только в тех вулканокупольных структурах, в которых отмечено многократное внедрение глубинных шошонит-латитовой и преобладающей высококалийной известково-щелочной магм.

Учитывая наблюдаемые геологические взаимоотношения пород, данные их изотопного датирования, петрохимические и геохимические особенности, сделан вывод о многоактном формировании Дарасунского штока [Зорина и др., 1990; Зорина, Куликова, 1997, 1998; Спиридонов и др., 2006] и в целом пород амуджиканского комплекса, связанных с ним метасоматитов и золотого оруденения Дарасунской РМС, начавшееся на коллизионном этапе (на рубеже ранней и средней юры) и завершившееся на рифтогенном этапе (поздний мел) развития Забайкальской провинции.

Литература

Афёров Ю.А. О фациальности рудоносных малых интрузий верхнеюрского возраста / Геология и металлогения Дарасунского золоторудного поля. – Чита: Изд-во Забайкал. фил. геогр. о-ва СССР, 1971. Вып. 52. С. 28-34.

Зорин Ю.А., Беличенко В. Г., Рутштейн И. Г., Зорина Л.Д., Спиридонов А.М. Геодинамика западной части Монголо-Охотского пояса и тектонические позиции рудных проявлений золота в Забайкалье // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 11. С. 104-112.

Зорина Л.Д., Куликова З.И. Геологические, петрохимические и геохимические особенности как свидетельства многоактного формирования Дарасунского штока (Восточное Забайкалье) // Магматические и метаморфические комплексы Восточной Сибири: проблемы петрогенезиса, корреляции, геологической картографии: Информ. материалы Шестого Восточно-Сибирского регионального петрограф. совещ. – Иркутск, 1997. С. 100.

Зорина Л.Д., Куликова З.И. Рудогенерирующий магматизм и золотое оруденение Дарасунского рудного узла в Восточном Забайкалье // Проблемы петрогенезиса и рудообразования: Тез. докл. Чтений им. А. Н. Заварицкого. – Екатеринбург, 1998. С. 68-70.

Зорина Л.Д., Романов В.А, Гулина В.А. Новые данные о строении Дарасунского рудного узла (Восточное Забайкалье) // Докл. АН СССР, 1989. Т. 305. № 4. С. 935-937.

Зорина Л.Д., Смирнов В.Н., Куликова З.И. Использование К-Аг дат для обоснования этапности развития Дарасунского рудного района (Восточное Забайкалье) // Изотопное датирование эндогенных рудных формаций: Тез. докл. Всесоюз. совещ. – Киев, 1990. С. 188-190.

Куликова З.И., Гулина В.А., Зорина Л.Д. Индикаторная роль эксплозивных брекчий в генезисе Теремкинского месторождения (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 2. С. 61-72.

Пахольченко Ю.А., Зорина Л.Д., Плюснин Г.С. Первые Rb-Sr даты для метасоматитов Дарасунского рудного узла в Забайкалье // Докл. АН СССР. – 1987. – т. 295. – № 5. – с. 1219-1223.

Плюснин Г.С., Зорина Л.Д, Пахольченко Ю.А, Николаев В.М., Калмычкова Т.Н. Изотопы стронция, свинца и серы в процессах рудообразования в связи с латитовым магматизмом (на примере Дарасунской рудно-магматической системы в Забайкалье) // Изотопная геохимия процесса рудообразования. – М.: Наука, 1988. С. 193-211.

Прокофьев В.Ю., Бакшеев И.А., Зорина Л.Д., Беляцкий Б.В., Бортников Н.С. Первая оценка возраста золотых руд месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье) Sm–Nd-методом // Доклады Академии Наук. 2006. Т.409. №5. С.673-676.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф. Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье) // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 6. С. 526-548.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Бортников Н.С. Условия формирования и состав минералообразующих флюидов эксплозивных брекчий золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье): Труды Международной конференции по термобарогеохимии 14-18 ноября 2005 г. – Александров: ВНИИСИМС, 2005. С.178-181

Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 291 с.

Тимофеевский Д.А. Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. – М.: 17. Недра, 1972. – 260 с. (Тр. ЦНИГРИ, Вып. 98).

Чернышев И.В., Чугаев А.В., Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Гольцман Ю.В., Лебедев В.А., Ларионова Ю.О., Баирова Э.Д., Еремина А.В. Возраст и источники магматизма и золоторудной минерализации Дарасунского рудного поля, Восточное Забайкалье (Россия): данные Rb-Sr, К-Аг и Pb-Pb (MC-ICP-MS) методов / Геохронометрические изотопные системы, методы их изучения, хронология геологических процессов: Материалы V Российской конференции по изотопной геохронологии, ИГЕМ РАН. Москва. 2012. С. 364-366.

Ewart A., Taylor S.R., Trase element geochemistry of the rhyolitic volcanic rocks central North Island, New Zealand. Phenocryst date // Contribs. Miner. Petrol. 1969. V.22. P. 127-146.

Gill J.B. Orogenic Andesites and Plate Tectonics. – Berlin: Springer Verlag, 1981. – 385p.

GEOECOLOGY OF EXPLORATION OF MINERAL RESOURCES OF THE REPUBLIC OF TYVA

Lebedev V.I. and Lebedeva M.F.

Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources, Siberian Branch of the RAS, Kyzyl

In the report some results of geoecological investigations conducted in 1999-2003 are presented. The investigations have been carried out on the projects «Metallogeny and prediction of mineral resource potential development, chemical technology of processing of natural and technogenic raw material, and ecology of the Republic of Tyva», «Evaluation of anthropogenic pollution of basin complexes in prospector's mining regions and elaboration of technology of amalgamation product recovery with incidental extraction of gold and platinides», and «Evaluation of state and dynamics of geoecosystems of Central Asia».

Geoecology is a branch of the science studying current state of human habitat for revealing reasons of anthropogenical stress impacts resulted from exploration of natural resources, including mineral resources, on biological diversity of landscape-climatic zones. Geoecology deals with operative control (monitoring) over environment, elaboration of diagnostics methods, study of history of formation of current ecological environments, and prediction of stability and evaluation a degree of natural complex favour for biological functioning.

Under discussion there are problems of geoecology of commercial exploration of mineral resources in the Republic of Tyva. A role of geological processes causing disturbance of natural balance and geochemical cycles, influence of a distribution density, natural erosion, and technogenous disruption on objects, contained heavy and toxic geochemical elements, upon ways of their migration in environments have to be taken into account. A degree of geotechnological and ecological development of deposits for commercial exploration has been evaluated. Retrospective analysis and prediction of anthropogenical stress impacts, resulted from conducting geological works in ore fields of arsenide silver-cobalt, carbonanite, gold-ore, gold placer, rare-earth – rare metal, polymetallic, coal, and chrysotile-asbestos deposits, are given. Ecological advisability of utilization of wastes of «Tuvacobalt» and «Tuvaasbest» plants, Kaa-Khem and Chadan coal pits, and sand-clay refuse of prospector's gold extraction in 1856-1953 have been considered. Data on radioactive pollution of Tuva territory by erosion and prospecting of uranium deposits and nuclear tests at Semipalatinsk (East Kazakhstan) and Lobnor (North-West China) proving grounds have been presented.

Famous investigators of South Siberia Z.A. Lebedeva, V.A. Kuznetsov, and P.M. Tatarinov, were the first to call attention in 1930s to the similarity of geological structure of Tuva territory to metallogenic provinces of the «five-element», rare-metal – rare-earth, polymetallic, and precious-metal specialization, traditionally recognized. Subsequently, a probable ore productivity of endogenous and exogenous geological formations, relatively different in age, was theoretically substantiated in works of Yu.A. Bilibin, K.N. Vifanskii, I.I. Abramovich, V.A. Unksov et al. Since the middle 1940s geologists, geochemists, and geophysics of Ermakovskaya, Gornaya, and Berezovskaya expeditions conducted large-scale searches for deposits over more than 40 years. In the course of geological survey and exploration works numerous deposits and ore manifestations of different ore associations² have been found on the region territory of the 168.2 thousands square kilometers area. More than 20 large objects of ore and non-ore minerals raw material have been developed for commercial exploration. Among them are Khovu-Aksy arsenide silver-cobalt (five-element) deposit – mined in 1969-1991, Terlig-Khaya barite-cinnabar deposit – ore extracting and output of metallic mercury conducted in 1968-1987, Akvotrak chrysotile-asbestos deposit – explored since 1964, Kaa-Khem and Chadan deposits of energetic and coking coals – explored since 1967 and 1987 respectively. Kyzyk-Tashtyg pyritaceous-polymetallic (in 1964), Karasug iron-rare-earth-barite-fluorite-cabonatite (1957), Uyuk uranium-phosphate (1956), and Ulug-Tanzek

² Groups of ore deposits of similar mineral composition, origin conditions, and geological settings are termed “ore formations” in Russian literature and “ore associations”, in Eenglish.

tantalum-niobium (1988) deposits were prospected in detail with affirmation reserves in State Committee on Reserves of the USSR. Tastyg deposit of lithium-bearing pegmatites (in 1964), Tardan gold-ore (1979), Aksug copper-molybdenum (1985), and Ayskan yttrium (1989) deposits were preliminary explored with affirmation of reserves. The searches and exploration for placers have been conducted in Amylo-Systyghem, Kharal-Okhem, Khopto-Tapsa, and Emi gold-bearing districts. Prospecting for aluminum non-bauxite raw material has been conducted within Bayankol massif of alkaline rocks.

The objects revealed in Tuva each contain a specific set of toxic elements. Maximum permissible concentrations in soils have been established for these elements: selenium – 0.05 ppm, mercury – 2, cadmium – 3.5, beryllium – 4, molybdenum – 4, antimony – 5, strontium – 10, arsenic – 20, boron – 30, cobalt – 30, chrome – 40, nickel – 50, copper – 60, vanadium – 60, zinc – 70, and lead – 100 ppm. Although the distribution of anomalous endogenic concentrations is of low density and total area of districts of elevated contents of environmentally dangerous components occupies no more than 0.0001 % of the Tuva territory, the availability of natural stream-forming sources and realms of their accumulation required special ecologo-geochemical studies.

It is well known that Cd, As, Hg, Be, Pb, and Cr are most hazardous for the human habitat. Solis, proluvial-alluvial deposits, and rocks in most of ore regions of Tuva are enriched in these toxic elements. The Ulugoi ore cluster, located on the border between Kaa-Khem and Todzha districts, is a source of Cd and Pb. The Khovu-Aksy (Chedi-Khol district), Ulatai-Choza (Ovyur district), Chergak (Dzun-Khemchik district), Kyzyl-Oyuk, and Askhatiingol (Mongun-Taiga districts) ore fields are sources of As, Sb, Cu, Co, and Ni. The rare-metal and lithium-fluorine deposits of the Sangilen supply Be, B, F, and natural radionuclides U and Th. The chromite-bearing ultrabasic rocks of the Kurtushibinskii (Pii-Khem, Ulug-Khem, and Barun-Khemchik districts), Agardag (Tes-Khem district), Kaa-Khem (Kaa-Khem district) ophiolite belts are sources of Cr and V. The barite-cinnabar ores of the Pel'orug (Terlig-Khaya and Arzak deposits) and Chazadyr-Karasug (Chazadyr deposit) metallogenic zones, mercuric gold of quartz-veined, sulfosalt-sulfide, and copper-molybdenum-porphyric deposits, and products of amalgamation in wastes of sand-clay refuse of prospector's gold mining accumulated from 1856 to date are main sources of Hg in environments of basin complexes. The problem of removal of basin complexes from mercury amalgamation products is urgent.

In the course of study of mountainous zones and intermountain basins on the territory of Tuva and adjacent regions of Mongolia, a degree of landscape complexes pollution by heavy metals, toxic elements, and natural and artificial radionuclides has been evaluated. Contents of artificial radionuclides Cs-137 and Sr-90 in soils, forest falling off, and mosses have been determined. The stratifying of their high concentrations suggests that the territory was repeatedly polluted by radionuclides. The geochemical studies of natural complexes permit us to make a conclusion that the most of the Tuva territory is radiation undangerous for human habitat today. Some regularities of anomalous concentration of toxic elements in natural environments have been revealed. Association of anomalous contents of Hg to the basin complexes was most conspicuous. Mercury anomalies have been studied in details with collecting heavy concentrate samples of large volume. It is established that the elevated Hg concentrates in soils, formed upon prospector's working off planted by forest vegetation, follow regenerated gold-bearing placers which magnetite jets in the near-bedrock part of sand-clay refuse are enriched in products of amalgamation with fine and dispersed gold untrapped earlier. The similar feature of mercuric gold concentration in the lower, near bottom, part of the placer-forming dump of adit was established at Kyzyk-Chadr Au-Cu-Mo-porphyric deposit and for a regenerated pay dirt worked out by system of underground exploitation minings in the bed and lower terrace ridge of the Soruglug-Khem river basin. Technologies and technological complexes for recovery of products of amalgamation and free gold untrapped earlier from sand-clay refuse of old prospector's working off at minimum losses of useful components and compliance with international standard of environment protection have been elaborated in Tuvian Institute for Exploration of Natural Resources.

More than 86 million cubic meters of removal rocks (chrysotile serpentinites) and wastes of asbestos enrichment were accumulated as a result of commercial exploration of richest chrysotile-asbestos loads of the Aktovrak deposit in the Alash-Khemchic interfluve. It is evident that imperfect extraction of chrysotile-asbestos from serpentinites and intense pollution of agricultural lands and basin complexes of the Khemchik river valley by technogenous wastes have serious environmental impacts. A geotechnology of environmentally safe complex hydro-acid processing of chrysotile serpentinites and utilization of wastes of asbestos pneumatic enrichment with production of high value commodity products has been elaborated under direction of V.V. Velinskii. These products are ultra-pure silica gel (silica filler) and amorphous SiO₂ for production of fiber glass optics and automobile cord, periclase for lining of open-hearth and steel furnaces, medicine gypsum, unsorted microasbestos for production of superlight heat resistant composite materials, and sulfide-chromite-magnetite concentrate contained elements of platinum group. Technologies for production of magnesium binder being almost as good as Portland cement in quality for use in one-story construction were elaborated in Institute.

A large body of veined mass containing arsenides and sulfides was accumulated in adit dumps of the Khovu-Aksy deposit. More than 1.5 million cubic meters of wastes of hydrometallurgical conversion were stored in burial reservoirs of "Tuvacobalt" Plant. The results of revision works on evaluation of quality and reserves of technological wastes of cobalt production suggest that it is appropriate and required to recover the wastes. It is established that concentrations of As (3.5-6.4 %), Co (0.14-0.24 %), Ni (0.15-0.29 %), Bi (0.01-0.02 %), Ag (45 ppm), Cu (0.14 %), Zn (0.11 %), and Au (60 mg per ton) are very high. The burial reservoirs contained more than 2000 ton of Co are an artificial deposit. Hypochlorite-ammoniac-carbonate method and experimental technological equipment for deep processing of enrichment wastes were elaborated in Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources, Siberian Branch of the RAS. It is possible to organize production of high value commodity products (crude Co, Ni, and Cu, cathode Ag, sulfopone, Co salts, and pigments) and recovery of As as thiosulfide and other nontoxic compounds and preparations. We emphasize that more than 50 thousands ton of As environmentally hazard to the basin of the Elegest and Ulug-Khem rivers are accumulated in the burial reservoirs. Ecological catastrophe can occur at washing out the burial reservoirs by showers or destruction as a result of seismic events and so on.

The geoecological state of human habitat and spatial-temporal distribution of heavy metals and toxic elements can be evaluated and reasons of their accumulation and distribution can be analyzed using methods of Earth's sciences. The experience of conducting of geoecological investigation strongly suggests that it is necessary to combine field, stationary, and distant methods for obtaining information about environment changes in response to natural processes of degradation and human activity.

МИНЕРАГЕНИЯ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ТРАППОВ МЕЖДУРЕЧЬЯ ПОДКАМЕННОЙ И НИЖНЕЙ ТУНГУСОК (ЗАПАДНЫЙ СЕКТОР СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

Мазуров М.П., Васильев Ю.Р., Шихова А.В., Титов А.Т.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: mik@igm.nsc.ru*

Траппы Сибирской платформы уникальны по геотектонической позиции, объему, фациальному разнообразию изверженных масс и рудно-магматических систем. Толеит-базальтовые магмы сибирских траппов пронизывают карбонатно-соленосные, эвапоритовые и терригенные отложения платформенного чехла, которые насыщены агрессивными рассолами, растворами, нефтегазоносными водами и рассеянными твердыми и жидкими органическими соединениями. Основное промышленное значение в настоящее время имеют связанные с траппами крупные месторождения платинометаллических медно-никелевых руд норильского типа и железных руд ангаро-илимского типа. Первые сосредоточены преимущественно на севере платформы, а вторые – в ее южной части. В обоих рудных районах и на остальной обширной площади этой крупной изверженной провинции есть перспективные, но слабо изученные рудопоявления. В последнее десятилетие внимание исследователей привлекает Подкаменно-Тунгусский рудный район, в котором, наряду с известными месторождениями и рудопоявлениями магнетита, в нижнем течении рек Подкаменная Тунгуска и Бахта [Павлов, 1961; Лебедев, 1962] выделена самостоятельная Средне-Енисейская провинция магнезиальных базитов [Золотухин, 1980], перспективная на медно-никелевую рудоносность. Она располагается на правом берегу Енисея в виде широкой (до 159 км) полосы, протягивающейся на 359-400 км от устья реки Вороговка на юге до устья реки Нижняя Тунгуска на севере.

На металлогенических схемах эта территория относится к Подкаменно-Тунгусскому району Приенисейской рудной зоны [Дунаев, 1998]. В тектоническом отношении – это часть области сочленения структур Западно-Сибирской и Восточно-Сибирской плит и представляет собой сложный каркас блоков палеозойских пород, разграниченных разрывными нарушениями разных порядков. Внутри блоков осадочные толщи подвержены пликативным и инъективным дислокациям, неравномерно насыщены интрузивными телами траппов, которые встречаются на всех уровнях платформенного чехла, от нижнего кембрия до триаса. Морфология и размерность интрузивов изменяется в широком диапазоне, преобладают пластовые интрузивы переменной мощности (от первых м до первых сотен м), а также встречаются разнообразные секущие дуговые, радиальные, кольцевые и ступенчатые тела. Совокупность взаимосвязанных интрузивных трапповых тел разной размерности, морфологии и внутреннего строения выделяются [Васильев и др., 2008] как онекский комплекс, имеющий скрытую расслоенность. В петрохимическом отношении он относится к высокомагнезиальным комплексам (среднее содержание MgO в нем равно 9.26 мас.%), а колебание содержания MgO от 3.33 до 17.94 мас.% свидетельствует о высокой степени его внутрикамерной дифференциации.

По набору петрохимических и редкоземельных параметров установлено, что исходным был пикритоидный расплав, генерированный из субстрата литосферной мантии на глубине около 170 км. Внедрение базит-ультрабазитовых расплавов, их взаимодействие с субстратом в промежуточных магматических камерах и с отложениями чехла приводило к возникновению сложных флюидных рудно-магматических систем с разной продуктивностью на отдельные группы металлов. Первые оценки абсолютного возраста интрузивных тел онекского комплекса, как и других регионов Сибирской платформы, дает основание считать, что проявление траппового магматизма в разных блоках осуществлялось не одновременно, а фазы интенсивного магматизма могли сопровождаться импульсами разной

продолжительности. Одним из подтверждений этому могут служить пространственно-временные соотношения рудно-формационных типов магнетитового и сульфидного оруденения исследуемого района.

Магнетитовое (титаномагнетитовое) оруденение, локализованное внутри интрузивных тел, формировалось во все стадии кристаллизации траппов – от собственно магматической до низкотемпературной гидротермальной [Павлов, 1961; Лебедев, 1962]. Скарновые и жильные магнетитовые и магномагнетитовые руды сосредоточены внутри и в окрестностях вулканотектонических построек, также, как и в месторождениях ангаро-илимского типа [Мазуров, Бондаренко, 1997]. Размещение рудных метасоматических залежей подчиняется структурному и литологическому контролю: преобладают субвертикальные инфильтрационные залежи в трещинных зонах и послойные тела в известковых и магнезиальных скарнах и скарноидах. Рудные стадии прерывались инъекциями мелких тел траппов, формированием интравудных магматогенных брекчий, подобных описанным на Коршуновском, Рудногорском и других месторождениях.

Повышенный интерес к поискам медно-никелевых руд в регионе был вызван находкой А.П. Бронниковым полуокатанного обломка массивной сульфидной руды норильского типа [Бронников и др., 2000]. В ходе дальнейших поисков были обнаружены развалы валунов интрузивных траппов, состав которых соответствует дифференцированной серии пород от низкомагнезиальных безоливиновых габбро-долеритов до высокомагнезиальных троктолит-пикритовых и пикритовых разностей. Здесь же были обнаружены валуны (диаметром до 25 см) с мелкопрожилковой и вкрапленной сульфидной минерализацией с высоким содержанием Cu, Ni, Co, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru. В искусственном шлихе рудного образца обнаружен палладоарсенид.

Изучение многочисленных образцов из рудопроявлений и из керна нефтепоисковых скважин методами световой и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализатором позволило наметить главные закономерности формирования оксидной и сульфидной минерализации [Васильев и др., 2011; Мазуров и др., 2011]. Одной из ее характерных особенностей является совместная кристаллизация в широком температурном интервале сложных твердых растворов и простых соединений. Все минералы в рудной ассоциации магматической стадии представляют собой смешанные кристаллы – продукты многостадийного распада оксидных (система Fe-Ti-O) и сульфидных (система Ni-Cu-Fe-S) твердых растворов. Прослежена связь между составом рудных парагенезисов и составом долеритов. Во всех породах количество вкрапленников оксидов больше, чем сульфидов. Но в меланократовых дифференциатах интрузивов, в пикритах и оливиновых долеритах, встречаются также округлые и уплощенные гнезда и микролинзы до 1.5 см в поперечнике, где преобладают сульфиды. В таких участках зерна ульвошпинели, пирротина, пентландита, халькопирита размещаются в полнокристаллической оливин - авгит - плагиоклазовой массе. Характерно, что идиоморфные зерна оливина находятся как среди рудных минералов, так и в ойкокристах авгита, т.е. он кристаллизовался первым и включался при ликвации как в сульфидную, так и в силикатную фракции. Хлорапатит также находится среди силикатов и сульфидной массы, включает мельчайшие «капли» моносульфидного твердого раствора. Тесные срастания хлорапатита с сульфидами свидетельствуют об обогащении рудной фракции хлором, фосфором и серой – элементами, способствовавшими ликвации первичного расплава. Структурные взаимоотношения рудных и породообразующих минералов свидетельствуют о насыщенности расплава серой и возможности сегрегации сульфидной и оксидно-сульфидной жидкостей, обособления их из кристаллизующейся родоначальной магмы.

В общем случае затвердевание первичных магм начиналось с перераспределения элементов между силикатной и оксидно-сульфидной фракциями, в разной степени насыщенными газовой фазой. Дальнейшее переуравновешивание составов происходит при разделении внутри оксидно-сульфидной жидкости и последующих твердофазных реакциях распада многочисленных твердых растворов. Примесные элементы, вошедшие вначале в тот

или иной твердый раствор (оксидный, моносульфидный, промежуточный, хизлевудитовый, борнитовый, кубанитовый, галенитовый и другие), начинают переуравновешиваться, выделяться на межзерновых, межблочных границах или внутри зерен механизмами гомогенного и гетерогенного зарождения. Наиболее сложный ступенчатый распад характерен для оксидных твердых растворов, который контролируется не только первичным составом кубической и ромбоэдрической фаз, но и изменением окислительно-восстановительного потенциала в связи с понижением температуры. В нормальных долеритах происходит перераспределение титана между сосуществующими магнетитом и ильменитом. В щелочных разностях, где в оксидах содержится больше примесей алюминия, магния, марганца и выше концентрация кислорода, наблюдаются гематит-ильменитовые и ильменит-магнетитовые (титаномангнетитовые) сростания. В последних вторая генерация экссолюционных частиц включает герцинит, частицы которого по механизму гетерогенного зарождения выделяются на ламелях ильменита. В ильмените позднее появляется рутил.

По экспериментальным данным разделение Ni, Cu, Co, Fe, Zn между сульфидными и силикатными расплавами в системе FeS–FeO–SiO₂ происходит при 1150°C, причем количество никеля и меди в сульфидном расплаве на несколько порядков выше, чем остальных металлов. Моносульфидный твердый раствор устойчив в интервале 980-840°C, а промежуточный – 900-820°C, что объясняет их пространственную разобщенность в разных по составу силикатных породах, а также распространение вкрапленных кубанит-халькопиритовых руд в лейкократовых долеритах. Магматогенные рудные минералы преобразуются в контактах с посткумулусными минералами – амфиболами, биотитами, хлоритами, а наиболее сильно видоизменяются в участках гидротермально-метасоматических процессов. Оксидные твердые растворы замещаются агрегатными титанит-рутил-гематитовыми псевдоморфозами, пирротин замещается марказитом и пиритом вместе с однородным магнетитом (известная реакция дисульфидизации).

В приустьевой части Подкаменной Тунгуски, где были найдены первые валуны медно-никелевых руд, поисково-разведочным бурением вскрыты залежи скарново-магнетитовых руд с медной минерализацией. Она представлена вкрапленностью пирротина, пирита и борнит-халькопиритовых твердых растворов с халькозином и ковеллином. В других участках скарнирования и пропилитизации траппов и вмещающих пород образованы магнетит, халькопирит, сфалерит, галенит, блеклые руды с сопутствующей серебряной и кобальто-арсенидной минерализацией. Таким образом, образующиеся при вторжении в осадочный чехол траппы давали начало рудно-магматическим системам, с которыми связан широкий спектр рудной минерализации. Он включает магматические титаномангнетитовые, ликвационные медно-никелевые, метасоматические магномангнетитовые, сульфидно-магнетитовые с медной, свинцовой, цинковой, сульфоарсенидной и арсенидной, золото-серебряной минерализацией и другими видами гидротермальных руд. Первые исследования рудных минеральных ассоциаций дают предпосылки целенаправленного поиска в регионе всех типов руд, свойственных базит-гипербазитовым трапповым комплексам и норильским месторождениям [Генкин и др., 1981; Спиридонов, Гриценко, 2009].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 09-05-00602 и № 12-05-00798.

Литература

Бронников А.П., Васильев Ю.Р. Золотухин В.В., Мазуров М.П., Цимбалист В.Г. О первой находке массивных сульфидных Cu-Ni-Pt-руд норильского типа в приустьевой части Подкаменной Тунгуски (Сибирская платформа) // Доклады Академии наук. 2000. Т. 375. № 3. С. 366-369.

Васильев Ю.Р., Мазуров М.П., Цимбалист В.Г., Шихова А.В. Парагенезисы рудных минералов в интрузивных траппах западного сектора Сибирской платформы // Доклады Академии наук. 2011. Т. 39. № 3. С. 594-507.

Васильев Ю.Р., Прусская С.Н., Мазуров М.П., Медведев А.Я., Альмухамедов А.И., Гора М.П. Онецкий интрузивный комплекс – новый структурный тип крупнообъемных проявлений интрузивного траппового магматизма на Сибирской платформе // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 5. С. 395-409.

Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. – М.: Наука, 1981. – 234 с.

Дунаев В.А. Магномагнетитовая формация Тунгусской синеклизы. – Белгород: Изд-во ВИОГЕМ, 1998. – 260 с.

Золотухин В.В. О новом районе распространения магнезиальных траппов норильского типа на Сибирской платформе // Доклады Академии наук СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 688-693.

Лебедев А.П. Трапповая формация низовьев бассейна р. Подкаменная Тунгуска / Петрография Восточной Сибири, т. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 71-117.

Мазуров М.П., Бондаренко П.М. Структурно-генетическая модель рудообразующей системы ангаро-илимского типа // Геология и геофизика, 1997. Т. 38, № 10. С. 1584-1593.

Мазуров М.П., Васильев Ю.Р., Титов А.Т., Шихова А.В. Парагенезисы непрозрачных минералов в интрузивных траппах западной части Сибирской платформы как индикаторы динамики кристаллизации и газо-гидротермальных процессов / Вулканизм и геодинамика. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 2011, с. 553-556.

Павлов Н.В. Магномагнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы / Труды ИГЕМ, выпуск 52. – М.: «Наука», 1961. – 224 с.

Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д. Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Cu-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. – М.: Научный мир, 2009. – 218 с.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДНЫХ РУД УЛЬТРАБАЗИТОВ АЛХАДЫРСКОГО ТЕРРЕЙНА (ЮГ СИБИРИ)

Мехоношин^{1,2} А.С., Колотилина^{1,2} Т.Б., Дорошков¹ А.А., Бенедюк¹ Ю.П.

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: mekhonos@igc.irk.ru

²НИУ ИргТУ, г. Иркутск

Изучение геохимии редких элементов в магматических горных породах позволяет решать не только вопросы их типизации, геодинамических условий формирования, но и судить об их потенциальной рудоносности и закономерностях размещения в них полезных ископаемых [Таусон, 1977 и др.]. Появление новых тонких методов исследования вещества послужило дальнейшему развитию идей Льва Владимировича Таусона и способствовало, в частности, выяснению генетических аспектов образования и металлогенической специализации ультраосновных пород.

Проведенная ранее типизация базит-ультрабазитовых комплексов Восточного Саяна позволила установить, что в южном обрамлении Сибирского кратона сульфидные платиноидно-медно-никелевые руды связаны с ультрабазитами, производными пикритовых магм [Мехоношин и др., 2011].

Сульфиды представлены ассоциациями троилит-пентландит, пирротин-пентландит, пирротин-пентландит-халькопирит. Главной минералогической особенностью этих руд является резкое преобладание пентландита над пирротином и халькопиритом. Состав пентландита во всех массивах характеризуется широким диапазоном вариации величины коэффициента железистости ($K_{(Ni+Co)/Fe}$), максимальное значение которого составляет 1.3. Во многих массивах в сульфидных агрегатах обнаруживаются разнообразные сульфиды меди и никеля, образовавшиеся в результате распада твердых растворов. Состав сульфидного расплава, который определяется по гомогенным каплевидным включениям внутри зерен

хромшпинелида, характеризуется 23 % никеля и 8 % меди. Это позволяет предполагать возможность существования пентландит-халькопиритовых твердых растворов.

Минералы элементов платиновой группы разнообразны по составу: во всех массивах встречается сперрилит, сульфоарсениды платины, иридия и родия, висмутотеллуриды палладия и платины, диарсениды осмия и иридия [Мехоношин и др., 2008].

Изученные вкрапленные руды характеризуются высокими значениями величины Ni/Cu отношения, что объясняется значительным преобладанием высоконикелистого пентландита над халькопиритом в сульфидных ассоциациях. Им также присущ высокий уровень содержаний элементов платиновой группы и значительное преобладание платины над палладием, что отличает их от большинства известных месторождений [Налдретт, 2003]. Одной из геохимических особенностей сульфидных руд также являются высокие концентрации элементов платиновой группы при относительно низких концентрациях серы в породах.

Данные по распределению элементов платиновой группы в породах и рудах свидетельствуют о том, что для верлитов с вкрапленным оруденением из различных массивов характерен близкий уровень содержаний элементов платиновой группы (ЭПГ) и пологий наклон в сторону тугоплавких ЭПГ. Величина отношения $(Pt+Pd)/(Os+Ir+Ru+Rh)$ варьирует в пределах 10-15. Более высокий уровень содержаний ЭПГ в массивных рудах по сравнению с вкрапленными связан, вероятно, с их концентрированием в сульфидном расплаве. Появление в рудах платиновых минимумов объясняется процессами фракционирования последнего. Для безрудных верлитов характерен более крутой наклон кривой распределения ЭПГ с превышением в 50-500 раз уровня содержаний Pt над Os при величине отношения $(Pt+Pd)/(Os+Ir+Ru+Rh) > 3000$.

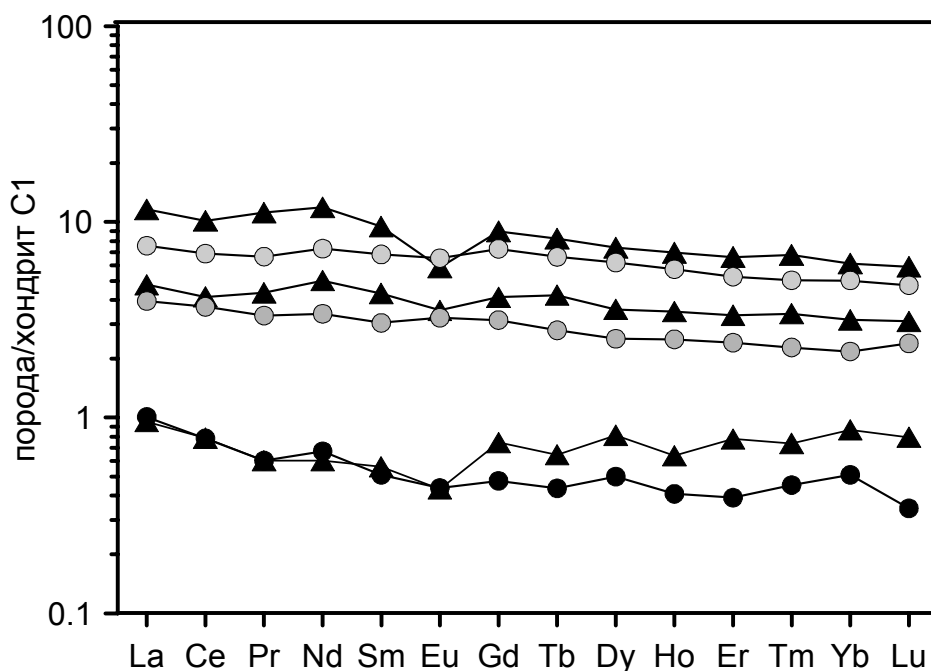


Рис. Распределение редкоземельных элементов в породах (заштрихованный треугольник), вкрапленных (серый круг) и массивных (черный круг) рудах различных массивов Алхадырского террейна.

По характеру спектра распределения РЗЭ, нормализованных по содержаниям в хондрите, ультрабазиты различных массивов демонстрируют согласное изменение и характеризуются 1-10 кратным обогащением легкими РЗЭ. Уровень содержаний редкоземельных элементов и характер их распределения в рудах существенно не отличается от таковых пород. Наиболее низкими содержаниями РЗЭ, сопоставимыми с концентрациями в оливиновых кумулатах, характеризуются массивные руды, во вкрапленных рудах уровень содержаний РЗЭ близок таковому верлитов (рисунок). Этот факт говорит о том, что

отделение сульфидной жидкости осуществлялось на ранних стадиях дифференциации первичной магмы.

Геохимические особенности рудоносных ультрабазитов свидетельствуют о том, что происхождение пород и руд изученных массивов не связано с коматиитовой магмой, как считалось ранее. Наблюдаемое соотношение редких компонентов вызвано дифференциацией сульфидной жидкости в процессе продвижения магмы к поверхности.

Литература

Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Дорошков А.А. Формационные типы и рудоносность ультрабазит-базитовых комплексов Алхадырского террейна // Известия Сиб. отд-ния секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2011. № 1 (38). С. 40-47.

Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Павлова Л.А. Первая находка минералов ЭПГ в сульфидных рудах ультрабазитов Ийско-Кукшерского прогиба // Доклады Академии наук. 2008. Т. 419. № 3. С. 384-386.

Налдретт А.Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометаллических руд. – СПб: СПбГУ, 2003. – 487 с.

Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М.: Наука, 1977. – 280 с.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОГО ОРУДЕНЕНИЯ ЯНО-КОЛЫМСКОГО ПОЯСА

Михалицына Т.И.

*Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт
им. Н.А. Шило ДВО РАН, г. Магадан, e-mail: Mihalitsina@neisri.ru*

Пермские отложения, слагающие Аян-Юрхский антиклинорий, обладают уникальной золотоносностью. Здесь располагаются коренные месторождения золота (56), свыше 400 рудопроявлений и множество пунктов минерализации, сопровождаемых 1541 промышленными россыпными месторождениями [Буряк и др., 2001]. Наиболее крупные рудные месторождения золота (Наталка, Павлик, Дегдекан) локализованы в пермских породах, преобразованных в условиях регионального зеленосланцевого метаморфизма и последующими проявлениями динамотермального метаморфизма (рис. 1).

С целью выявления влияния метаморфизма, как благоприятного фактора для последующей локализации месторождений золота, проведено изучение поведения микроэлементов в верхнепермских породах атканской (P_{3at}) и омчакской свитах (P_{3om}). За эталон приняты осадочные породы (аргиллиты, алевролиты, песчаники, диамиктиты) разреза, удаленного от рудных полей и разрывных нарушений [Михалицына, 2005]. Опробование метаморфизованных пород проводилось из разреза (р. Кулу), расположенного в пределах зоны глубинного Тенькинского разлома.

Отличительными особенностями метаморфизованных пород являются: интенсивное рассланцевание; повсеместное присутствие карбонатного материала, нередко сидерит-магнезитового состава; отмечается преобладание хлорита над серицитом; характерны повышенные (до 10%) содержания калиевых полевых шпатов.

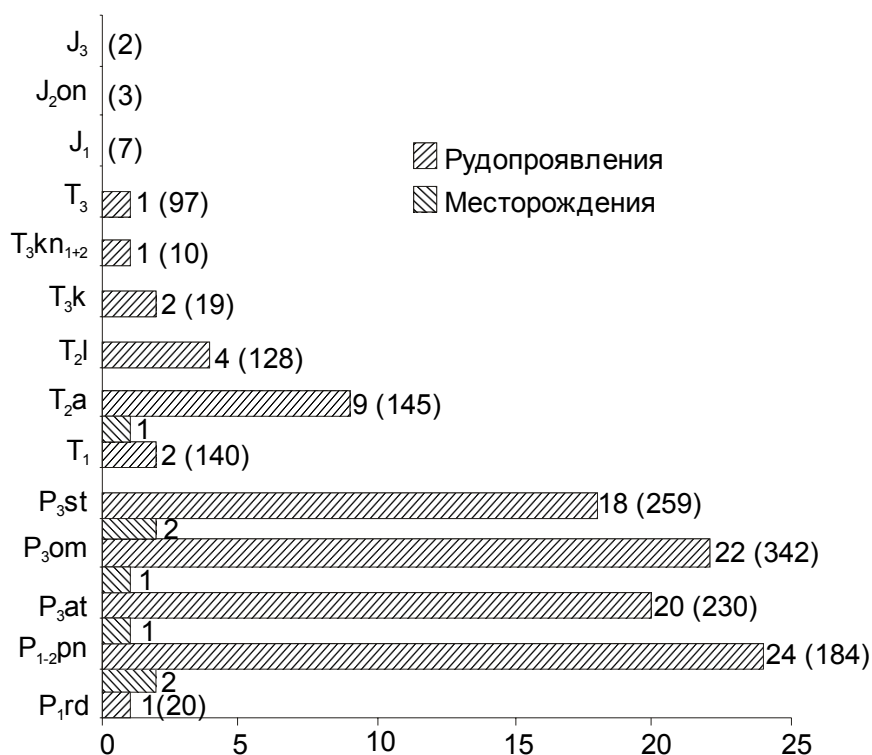


Рис.1. Стратиграфическая позиция точек минерализации (в скобках), рудопроявлений и месторождений в Аян-Юряхском антиклинории.

Главным сульфидным минералом в рассматриваемых верхнепермских отложениях является пирит. Наиболее обогащены пиритом отложения нижней части омчакской свиты, в атканской свите пиритизация отмечается в пачках переслаивания диамиктитов с тонкорассланцованными аргиллитами. Как правило, пирит образует тонкую рассеянную вкрапленность, редко встречаются стяжения неправильной формы, образующие конкреции. Среди вкрапленного пирита по составу выделяется мышьяковистый пирит, с примесью мышьяка от 0.3 до 4%. Содержание золота в пирите колеблется от 0.14 до 3 г/т (в среднем 0.57 г/т), в мышьяковистом пирите в среднем составляет 1.34 г/т. В верхнепермских породах Аян-Юряхского антиклинория среднее содержание золота в пирите 0.58 г/т [Степанов, 2001].

Химический состав. Анализ данных и изучение верхнепермских пород позволили выделить два геохимических типа: натриевый и калиевый с преобладанием первого. По составу отложения атканской свиты соответствуют грауваккам, породы омчакской свиты имеют смешанный состав. Верхнепермские отложения характеризуются высокими содержаниями SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Na₂O; из микроэлементов – Li, Zn, Pb, Ag, Au. По результатам корреляционного анализа микроэлементов в исходных породах атканской свиты выделяются две геохимические ассоциации: 1. Mo-Pb-Li-Fe-Zn-Ag, 2. Mn-Cr-Ca-Co-Mg; в отложениях омчакской свиты три – 1. Co-Ag-Cu, 2. Sn-Fe-Ni-Cr-Mg-Zn, 3. Ca-Mn (табл. 1). В метаморфизованных породах концентрации CaO и MgO значительно возрастают относительно исходных пород, наблюдается тесная корреляционная связь этих элементов с MnO. Отмечается рост содержаний Co, Ni, Cr, что связано с привносом этих элементов. Для преобразованных пород атканской свиты характерны три геохимические ассоциации: 1. Zn-Ag-Sn-Pb, 2. Co-Fe-Li, 3. Ca-Mn; для породах омчакской свиты – четыре геохимические ассоциации: 1. Pb-Ag, 2. Fe-Co-Cr-Ni, 3. Mn-Ca-Mo, 4. Sn-Li-Zn.

Распределение РЗЭ. При изучении распределения редкоземельных элементов использовалась нормализация по хондриту [Тейлор, Мак-Леннан, 1988]. Изученные образцы исходных и метаморфизованных пород характеризуются слабо фракционированными

спектрами распределения РЗЭ, горизонтальным спектром тяжелых лантаноидов; отрицательной Eu аномалией ($Eu/Eu^*=0.57-0.87$).

Таблица 1.

Средние содержания петрогенных оксидов и рудогенных элементов в верхнепермских породах

Оксиды (% масс), элементы (г/т)	Исходные породы		Метаморфизованные породы	
	P _{3at}	P _{3om}	P _{3at}	P _{3om}
SiO ₂	65.86	64.87	60.22	60.24
TiO ₂	0.78	0.86	0.64	0.65
Al ₂ O ₃	15.74	16.10	13.74	14.68
Fe ₂ O ₃ общ.	5.81	5.62	4.82	5.24
MnO	0.10	0.06	0.10	0.10
MgO	1.99	1.67	2.90	2.93
CaO	0.53	0.64	4.30	3.43
Na ₂ O	3.60	3.27	2.91	2.55
K ₂ O	2.21	2.94	2.61	3.19
P ₂ O ₅	0.14	0.25	0.14	0.18
ппп	3.23	3.75	7.61	6.8
Сумма	99.99	100.00	99.99	99.99
Ag	0.31	0.46	0.30	0.32
Ni	23.71	26.73	30.55	36.00
Co	15.02	12.55	15.27	14.89
Zn	96.53	91.08	76.78	74.79
Cr	45.43	45.16	50.13	55.86
Cu	21.93	21.36	23.59	23.71
Pb	13.60	21.51	17.81	18.73
Sn	3.50	4.16	3.20	3.50
Li	78.82	65.33	66.96	70.69
W	0.79	1.14	0.92	1.02
n	12	31	71	31

Примечание: P_{3at} – атканская свита, P_{3om} – омчакская свита. Определение оксидов выполнено рентгенофлуоресцентным анализом; микроэлементов – атомно-эмиссионным спектральным анализом (г. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН); n – количество проб.

Отношение La_N/Lu_N в исходных породах атканской свиты составляет 6.19-7.95, омчакской – 8.17-10.40, Σ РЗЭ 84.23 и 151.30 соответственно. В метаморфизованных отложениях атканской свиты La_N/Lu_N – 8.21-10.13, Σ РЗЭ 126.41, в породах омчакской свиты La_N/Lu_N составляет – 11.77-11.82, Σ РЗЭ 148.86. При сопоставлении спектров распределения лантаноидов отмечается существенный привнос РЗЭ в преобразованных породах атканской свиты (рис. 2).

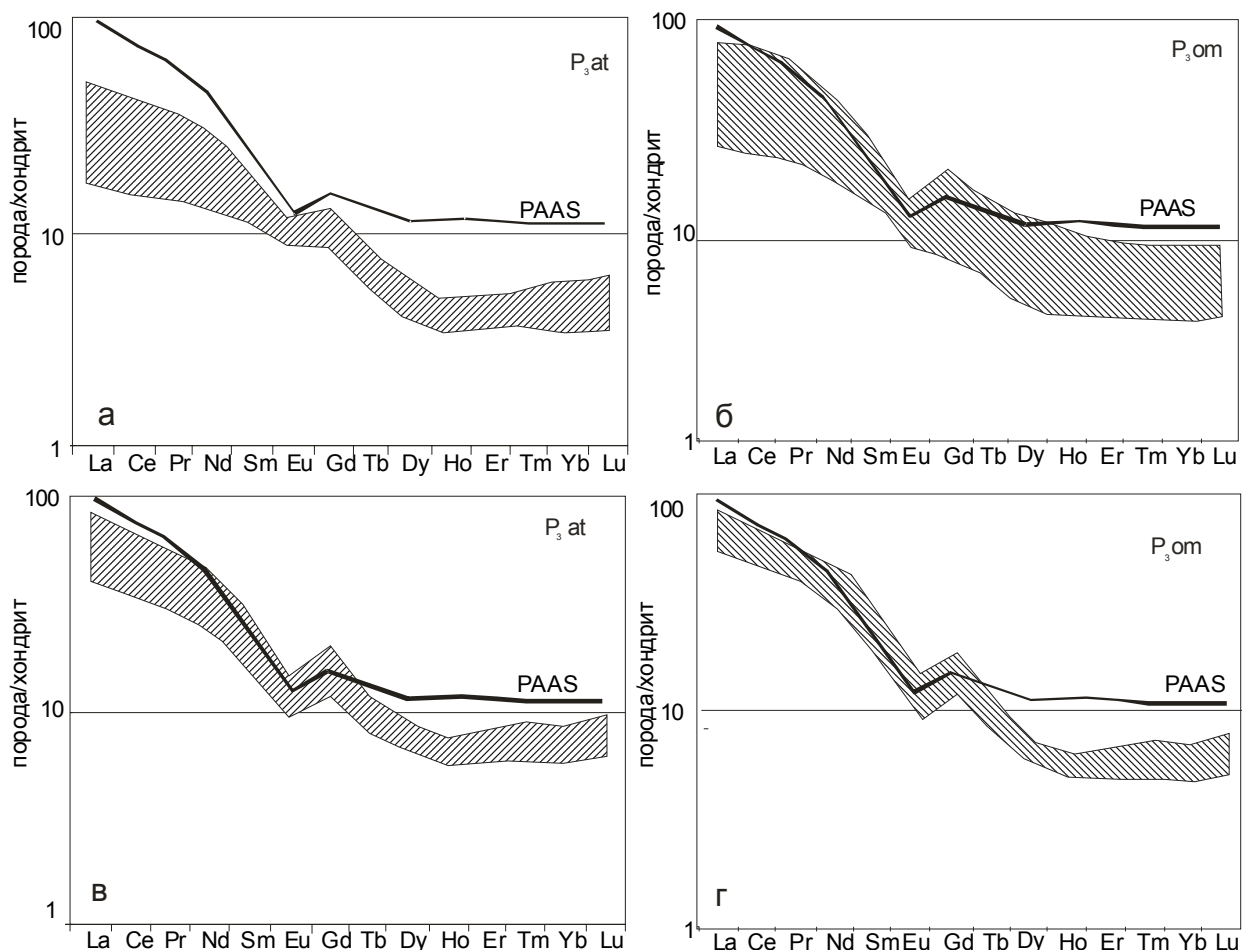


Рис.2. Спектры распределения РЗЭ в верхнепермских породах:
а, б – исходные породы; в, г – метаморфизованные породы. PASS –
постархейский глинистый сланец.

Распределение Au и элементов платиновой группы (ЭПГ). Региональный геохимический фон для пермских пород Аян-Юряхского антиклинория составляет в среднем 5.3 мг/т [Степанов, 2001]. По данным ICP MS концентрации золота существенно выше кларковых содержаний, максимальные концентрации Au и Pt отмечаются в преобразованных породах атканской свиты в участках проявления карбонатизации и хлоритизации, и в тонкопелитовых разностях, содержащих новообразования сульфидов. Происходит перераспределение элементов платиновой группы, концентрации Pt в дислокационно-метаморфизованных породах возрастают при снижении Pd (табл. 2).

Таблица 2
Средние содержания Au и ЭПГ в верхнепермских породах (мг/т)

Элемент	Исходные породы		Метаморфизованные породы	
	P _{3at}	P _{3om}	P _{3at}	P _{3om}
Au	25.87	11.90	30.94	24.04
Ru	0.19	0.05	0.26	0.19
Rh	4.07	1.62	0.46	1.73
Pd	20.20	78.16	5.51	12.16
Ir	0.09	0.01	0.01	0.10
Pt	14.82	0.86	45.94	12.06
n	8	14	16	12

Примечание: Определение Au и ЭПГ выполнено методом ICP MS (г. Хабаровск, ЦКП ИТиГ); n – количество проб

Выводы. В процессе дислокационного метаморфизма, сопровождавшегося карбонатным метасоматозом и хлоритизацией верхнепермских пород, происходит перераспределение золота, платиноидов и рудогенных компонентов (Ni, Cr, Pb, Cu), что позволяет видеть в этом дополнительный источник благородных металлов в ходе последующего формирования промышленных концентраций.

Литература

Буряк В.А., Горячев Н.А., Сидоров В.А., Цымбалюк, Н.В., Сорокин Е.И., Михалицына Т.И., Бяков А.С., Фридовский В.Ю. Основные литостратиграфические уровни юго-востока Яно-Колымского золотоносного пояса, благоприятные для локализации крупнообъемного оруденения // Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий: Материалы XI сессии Северо-Восточного отделения ВМО Билибинские чтения, Магадан, СВКНИИ ДВО РАН. 2001. Т.2. С.143.

Михалицына Т.И. Петрогеохимическая характеристика верхнепермских пород Аян-Юрхского антиклинория // Наука Северо-Востока России – начало века: материалы Всерос. науч. конф., посвящ. памяти акад. К.В. Симакова и в честь его 70-летия. – Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 2005. С. 119-120.

Степанов В.А. Зональность золото-кварцевого оруденения Центральной Колымы (Магаданская область, Россия). – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 70 с.

Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. – М.: Мир, 1988. – 384 с.

ПОПУТНАЯ ПЛАТИНОНОСНОСТЬ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ

Немеров В.К., Будяк А.Е., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Брюханова Н.Н.

*Институт геологии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: budyak@igc.irk.ru*

Проблема платиноносности месторождения Сухой Лог возникла в связи с планировавшимся его промышленным освоением в начале 90-х годов и появившимися некоторыми аналитическими данными, фиксирующими повышенные концентрации элементов платиновой группы (ЭПГ) в пробах золотосодержащих руд.

В конце 1994 года был разработан проект «Оценка платиноносности золоторудного месторождения Сухой Лог» на 1995-1996 гг., рекомендованный Роскомнедра к исполнению. Основные исполнители проекта: ВостСибНИИГГиМС, ИГЕМ РАН, ИГХ СО РАН, ТПУ, ИОНХ с участием других организаций. Этими работами впервые было выявлено наличие ультратонкой (от 0.п до 10 мкр) платиновой минерализации. Обозначены интервалы с повышенными содержаниями платины. Подсчитаны ресурсы по категории Р₃.

Дальнейшие исследования платиноносности месторождения не носили систематического характера. В 2004 году в ИГХ СО РАН (г. Иркутск) при создании стандартного образца СЛг-1 получены новые данные по концентрациям платиноидов в рудах месторождения (принимали участие 18 лабораторий, в т.ч. зарубежные). Стандартный образец был аттестован на широкий круг элементов, включая золото и серебро, но ЭПГ не вошли в этот круг, поскольку выделялись крайне высокими вариациями содержаний при межлабораторном сопоставлении. Так, только в 10 % лабораторий концентрации Pt в образце достигали рудных значений (1.0 г/т и более). В 60 % лабораторий концентрации Pt определялись в значениях от 0.0п до 0.000п г/т и менее, при этом менее 0.000п г/т – в 40% лабораторий.

Сотрудниками ИГХ СО РАН под руководством Немерова В.К. при выполнении работ по Интеграционным проектам № 6.2.2. (2005 г.) и № 119 (2007 г.) установлено, что повышенные концентрации платины, а также выявленная платиновая ультратонкая минерализация тяготеют к над- и подзолоторудной зонам минерализации месторождения, абсолютно не коррелируя непосредственно с золоторудной минерализацией (рис. 1; таблица).

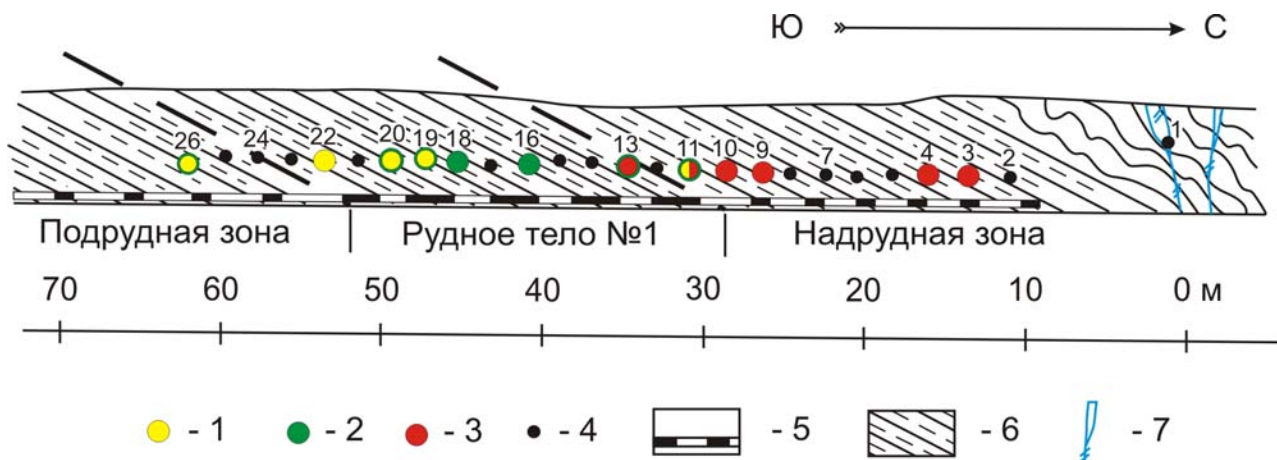


Рис. 1. Поперечный разрез месторождения Сухой Лог (участок «Западный»). 1-4 – точки отбора штучных проб: 1 – с рудными содержаниями Au, 2 – с аномальными содержаниями Ag, 3 – с аномальными содержаниями Pt, 4 – с низкими содержаниями Au, Ag, Pt; 5 – валовые пробы; 6 – рудовмещающие черные сланцы хомолхинской свиты; 7 – линзы и прожилки метаморфогенного кварца.

Таблица

Распределение концентраций благородных металлов (г/т) в разрезе месторождения Сухой Лог (участок «Западный»)

Проба	Au	Ag	Pt	Pd	Проба	Au	Ag	Pt	Pd
КЗ-1/07	0.005	0.2	0.08	н.о	КЗ-14/07	0.07	0.08	н.о	н.о
КЗ-2/07	0.17	0.076	н.о	н.о	КЗ-15/07	0.36	0.73	0.08	н.о
КЗ-3/07	0.28	0.068	0.14	н.о	КЗ-16/07	0.57	1.08	н.о	н.о
КЗ-4/07	0.65	0.31	0.12	н.о	КЗ-17/07	0.11	0.11	≤ 0.05	н.о
КЗ-5/07	0.016	0.025	≤ 0.05	н.о	КЗ-18/07	0.8	1.69	≤ 0.05	н.о
КЗ-6/07	0.024	0.1	≤ 0.05	н.о	КЗ-19/07	4.96	2.71	н.о	н.о
КЗ-7/07	0.11	0.16	н.о	н.о	КЗ-20/07	64.5	20	≤ 0.05	н.о
КЗ-8/07	0.68	2.04	0.08	н.о	КЗ-21/07	0.08	0.099	н.о	н.о
КЗ-9/07	0.048	0.15	0.1	н.о	КЗ-22/07	1.29	0.086	0.05	н.о
КЗ-10/07	0.02	0.099	0.64	н.о	КЗ-23/07	0.016	0.075	≤ 0.05	н.о
КЗ-11/07	1.25	0.98	0.12	н.о	КЗ-24/07	0.04	0.14	н.о	н.о
КЗ-12/07	0.69	0.2	н.о	н.о	КЗ-25/07	0.28	0.098	н.о	н.о
КЗ-13/07	0.8	2.27	0.16	н.о	КЗ-26/07	5.5	5.31	н.о	н.о

Примечание: н.о. – не обнаружено.

Содержания Pt варьируют от 0.1 до 1.7 г/т, при этом преобладают значения < 0.2 г/т. В среднем, содержание платины составляет 0.213 г/т (минимальный вариант расчета). Она не связана с пиритом, как золото, а большей частью входит в состав слюдисто-углеродистого агрегата, что объясняется формированием этой минерализации в углеродистой среде. Это подтверждается и экспериментальными исследованиями [Немеров и др., 2009], в результате которых было установлено, что при взаимодействии биополимеров (гемицеллюлоза) с катионными формами металлов (Au, Ag, ЭПГ) образуются наноконпозиты и восстановленные формы металлов. Согласно этому выводу благородные металлы в

процессах рудообразования могли участвовать в виде природных металлоорганических наноконпозитов (рис. 2).

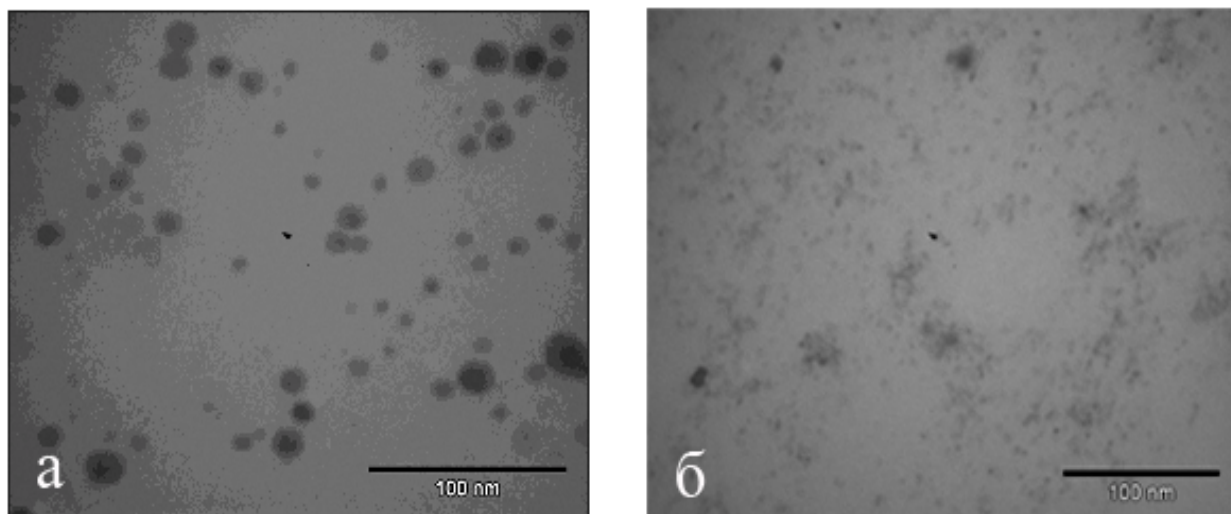


Рис. 2. Наночастицы золота (а) и платины (б) в растительной гемицеллюлозе [Немеров и др., 2009].

По характеру распределения платиновой минерализации с учетом последних данных, прогнозные ресурсы платины, по нашему мнению, в сумме (надрудный + подрудный контуры) не будут превышать 25-40 тонн металла (Pt). Следует особо отметить, что на аналогичном Сухому Логу гигантском месторождении золота Мурунтау (Узбекистан) попутно с золотом извлекается палладий. Содержание Pd в Au рудах на этом месторождении до 0.13 г/т и установлены преимущественно в бедных золотых рудах (меньше 1г/т Au). Важно отметить, что элементы платиновой группы месторождения Мурунтау, имея сходное распределение с распределением платиноидов месторождения Сухой Лог, также не проявляют корреляционной связи с Au.

В 2006-2007 г.г. ФГУП ЦНИГРИ выполнили глубокую переоценку золоторудного месторождения Сухой Лог с разработкой и утверждением новых кондиций и запасов по золоту. В результате изменены основные параметры рудных тел. В связи с этим интервалы с повышенной платиноносностью попадают в состав бедных (борт по золоту 0.5 г/т) и убогих (борт по золоту 0.2 г/т) руд. Следовательно, при промышленной отработке этих руд, при существующих технологиях, возможно попутное извлечение платины.

Однако остается открытым вопрос будет ли получена платина попутно в предусмотренной для золота технологии, поскольку: 1) остаются аналитические трудности точного и экспрессного определения ЭПГ в углеродсодержащих рудах; 2) не разработаны технологические схемы обогащения и извлечения платиноидов из этих руд; 3) платиновая минерализация характеризуется ультратонкой размерностью (менее 10 мкр) и большей частью находится в составе слюдисто-углеродистой массы бедных и убогих золотых руд.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00084-а и интеграционного проекта ИП-№31.

Литература

Немеров В.К., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Сухов Б.Г., академик Трофимов Б.А. Нанодисперсное состояние металлов и их миграция в углеводородных природных средах // Доклады Академии наук. 2009. Т.425. №2. С.233-236.

КОЛЛИЗИОННОЕ И ПОСТКОЛЛИЗИОННОЕ ЗОЛОТОЕ ОРУДЕНЕНИЕ В СТРУКТУРАХ ВОСТОЧНОГО ЗВЕНА МОНГОЛО-ОХОТСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ

Остапенко Н.С.

*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск,
e-mail: ostapenko_ns@mail.ru*

Рассматривается минерагения фрагмента территории Центрально-Азиатского подвижного пояса, размещающегося между Алдано-Становым (Сибирским) кратоном и Амурским композитным массивом. Он сложен дислоцированными и метаморфизованными палеозойскими и мезозойскими толщами терригенных пород, в составе которых присутствуют метавулканиды. Палеозойские толщи вмещают интрузии базит-гранитоидного ряда, крупные тела гранитоидов позднего палеозоя и серии мелких интрузий и даек мезозойского возраста. Вмещающими для распространенного здесь золотого оруденения являются как палеозойские терригенные и вулканотерригенные толщи пород, так и палеозойские гранитоидные интрузии [Остапенко, 2007].

В геодинамическом плане – это область формирования в раннем, среднем и позднем палеозое толщ океанических и морских осадков, а в последующем – область субдукции палеоокеанической плиты под жесткие структуры Сибирского кратона на севере и Амурского композитного геоблока на юге и коллизии жестких геоблоков в процессе закрытия палеоокеана с формированием складчато-надвиговой шовной структуры и метаморфизмом толщ [Тектоника..., 2004].

В тектоническом плане эта область характеризуется формированием крупных субширотных Южно- и Северо-Тукурингского лениаментов, конформных границ жестких структур, и систем оперяющих и пересекающих их поперечных и диагональных разломов, обусловивших делимость ее на блоки разного ранга с тектоническими границами [Тектоника..., 2004].

Следствием дислокационного метаморфизма осадочных толщ является высокая степень преобразования пород (будинаж, рассланцевание), примыкающих к северному и южному ограничивающим лениаментам, и в зонах отдельных поперечных (диагональных) разломов. Почти полное отсутствие в породах фаунистических остатков хорошей сохранности, фрагментарность их обнаружения, близость исходного литологического состава и неравномерный метаморфизм пород, отсутствие явно выраженных маркирующих горизонтов в толщах и высокая тектоническая нарушенность затрудняют стратификацию отложений, определение последовательности их формирования и мощностей. Именно поэтому на разных этапах изучения слагающие его осадочные комплексы относили условно то к докембрию, то к различным отделам палеозоя.

В отношении магматизма следует отметить разнообразие и разновозрастность его проявлений и неравномерность их распространения. Наиболее древние магматические породы – базальтоиды. Они сформировались на дне морей и океана и слагают горизонты в породах большей части свит разреза. В процессе метаморфизма толщ они были превращены в зеленые сланцы, пространственно тесно ассоциирующие с кремнистыми сланцами и кварцитами. В некоторых случаях исходный состав их соответствует андезибазальтам, андезитам и риолитам (С.Г. Агафоненко, 2002 г.). Аналогичные вулканиды более позднего времени в ограниченном количестве присутствуют в отложениях верхнего триаса. Раннемеловые вулканиды (андезиты, дациты, реже риолиты) несогласно перекрывают палеозойские отложения. Они обычно недислоцированы, и лишь у разломов отмечаются пологие изгибы слоистости. Эти породы образуют ряд вулканических зон, ассоциирующих с глубинными разломами.

Интрузивные комплексы также разновозрастны. Рассмотрим их на примере детально изученного нами Верхнеселемджинского золоторудного района Верхнего Приамурья. Самые

древние пластовые интрузии златоустовского комплекса имеют сложный состав – от базит-ультрабазитового до диорит-гранодиоритового и позднепалеозойский возраст, так как секут отложения свит нижней и средней частей палеозойского разреза, распространены фрагментарно, иногда тесно ассоциируют с палеобазальтами. Интрузии более молодых (251-254 млн лет, уран-свинцовое датирование, С.Г. Агафоненко и др., 2002 г) гранитоидов ингаглинского комплекса образуют крупные субизометричные в плане тела, секущие осадочно-метаморфическую толщу, в том числе осадки верхних свит палеозойских отложений.

Наиболее широко на рассматриваемой территории распространены интрузивные тела молодого (мелового) возраста. В приводораздельной части восточного фланга хребта Джагды закартированы довольно крупные тела (диаметр до 1-4 км) диоритов этого возраста, а на северном и южном его склонах – серии даек разнообразного состава: диоритовых и диабазовых порфиритов, плагиопорфиров, гранит-порфиров. Южнее, в полосе, прилегающей к долине р. Селемджи, распространены тела даек диабазовых и диоритовых порфиритов, штоков диоритов и плагиопорфиров, а также крупный Карауракский шток гранит-порфиров (риолитов). В среднем течении р. Б. Караурак нами обнаружен относительно локальный выход мезозойских среднезернистых гранодиоритов и порфиридных биотитовых гранитов, являющихся фрагментом предполагаемого по геофизическим данным [Рейнлиб, Романовский, 1975] под Токурским рудным полем мезозойского гранитоидного плутона с кровлей на глубинах 1.5-2 км.

На рассматриваемой территории распространена золоторудная минерализация, за счет денудации которой в долинах многих водотоков сформировались промышленные россыпи золота. С момента обнаружения Н.П. Аносовым в Приамурье первых промышленных россыпей (1860 год) началось выявление, изучение и оценка их коренных источников. В основном велись поиски богатых кварцево-жильных тел для старательской отработки. В результате был обнаружен ряд участков распространения таких жил. На наиболее крупных участках в начале и середине прошлого века велась приповерхностная разработка богатых жил (месторождения Харга, Ворошиловское, Поисковое, Ясненское, Сагур и другие) без детальной разведки их на глубину и фланги. Этот тип оруденения отнесен к малосульфидной золотокварцевой формации пирит-арсенопиритового минерального типа. Лишь в конце 60-х годов прошлого века было обращено внимание на возможность обнаружения промышленных тел с прожилково-вкрапленным оруденением на жильном месторождении Токур (1968 г., Н.С. Остапенко), на участке Маломыр (1970 г., В.Н. Лебедев), на Харгинском месторождении (Албынская зона, 1978 г., И.К. Билан) и началось их последующее изучение и оценка.

В 1985-90 годах в процессе изучения коренных источников россыпи по р. Угохан (северный склон хр. Джагды) нами было установлено в этом бассейне широкое распространение вкрапленной сульфидной (пиритовой) минерализации и более локально распространенной прожилково-вкрапленной золото-арсенопирит-кварцевой минерализации с выделениями свободного золота в гнездах арсенопирита. Наиболее богатые блоки дражной и старательской отработок россыпи р. Угохан совмещаются с местами распространения этого типа минерализации.

Выявленная вкрапленная и гнездово-вкрапленная пиритизация характерна для будин песчаников и алевролитов в пачках флишоидного переслаивания. Гнезда пирита ориентированы перпендикулярно удлинению будин и в аргиллиты не распространяются. В некоторых будинах и обломках пиритизированных метавулканитов количество пирита достигает 40%. Прожилковая пиритизация обычно наложена на более мощные пласты слабонерасчлененных песчаников и кварцитов. По данным проведенного штучного опробования для таких пород, а также для пирита, характерны повышенные содержания Pb, Zn, Cu, Ag, Se и As. Золото в таких породах присутствует в количествах 0.2-0.8 г/т, а в части штучков проб достигает 1-3.2 г/т. Арсенопирит-золото-кварцевая же минерализация Угохан-Баганджинского узла характеризуется иным геохимическим спектром – As, W, Pb, Au.

Наблюдения показали, что вкрапленная пиритизация в породах бассейна р. Угохан распространена от нижних отметок врезов гидросети (400-500 м) до отметок главного водораздела хр. Джагды (850-900 м), где она резко беднеет. Россыпи золота в водотоках узла берут начало с отметок рельефа 600-650 м и распространяются ниже до отметок вреза около 400 м. Они связаны с денудацией обоих типов минерализации и являются индикаторами ареала распространения минерализованных зон.

Генезис выделенной здесь гнездово-вкрапленной сульфидной минерализации до конца не ясен. Учитывая пространственную близость размещения обнаруженных сульфидоносных тел с линзовидными телами осадочных окисных железных руд с Mn и горизонтами базальтоидов (бассейны рек Угохан и Семертак), можно предположить гидротермально-осадочное формирование тех и других на дне океана, подобно современному формированию сульфидных и окисных руд у выходов флюидов в срединно-океанических хребтах или в островных дугах. В последующее время, в процессе стресса и динамометаморфизма на этапе коллизии жестких геоблоков (о чем свидетельствуют будинаж пачек переслаивания и перекристаллизация пород при рассланцевании), предположительно, произошли флюидная мобилизация и переотложение сульфидов в ослабленных зонах с концентрацией их в будинах, палеовулканитах и в трещинах среди компетентных пород. Часть сульфидов могла рассеяться в породах вышележащих уровней палеозойской толщи, а также в отложениях верхнего триаса, в которых тоже зафиксированы редкая вкрапленность пирита и прожилки кварца.

Проявления золото-арсенопирит-кварцевого жильного и жильно-прожилкового типа минерализации в этом и других рудных узлах Верхнеселемджинского рудного района пространственно совмещаются с ареалами даек и штоков мелового возраста. В работе [Остапенко, 2007] приведено детальное обоснование молодого возраста этой минерализации. Следует также отметить, что для жильных руд этого типа из месторождения Токур $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ изотопным методом установлен раннемеловой возраст адуляра из продуктивного парагенезиса основного рудного тела 121 ± 2 млн лет [Сорокин и др., 2011]. Таким образом, если первый тип минерализации можно считать предположительно гидротермально-метаморфогенным коллизионного этапа (PZ₃-MZ₁), то генезис широко распространенного второго – определенно считать магматогенно-гидротермальным позднемезозойским (раннемеловым) постколлизионным.

Литература

Остапенко Н.С. Основные факторы и механизм эндогенной концентрации золота (на примере месторождений Приамурья). Автореф. дисс. ...д.г.-м.н. Благовещенск, 2007. – 42 с.

Рейнлиб Э.Л., Романовский Н.П. Изучение купольно-магматических структур по геофизическим данным (на примере Верхнее-Селемджинского района) // Геология Дальнего Востока. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1975. С. 110-115.

Сорокин А.А., Остапенко Н.С., Пономарчук В.А., Травин А.В. Возраст адуляра из жил золоторудного месторождения Токур (Монголо-Охотский орогенный пояс, Россия): результаты датирования $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -методом. // Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53. № 3. С. 297-304

Тектоника, глубинное строение и минерагения Приамурья и сопредельных территорий. Отв. ред. Шатков Г.А., Вольский А.С. – СПб: ВСЕГЕИ, 2004. – 190 с.

СВЯЗЬ ОРУДЕНЕНИЯ С МАГМАТИЗМОМ: НА ПРИМЕРЕ МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МОНГОЛИИ

Очир Гэрэл, Баяраа Батхишиг

Институт геологии и нефти, Монгольский государственный университет науки и технологий, Улаанбаатар, Монголия, e-mail: gerel@must.edu.mn

Связь медно-порфирового оруденения с магматизмом островных дуг и активных окраин континентов хорошо известна. Оруденелые штокверки и дайки ассоциируются с порфировыми гранитоидами. Важными металлогеническими параметрами этой связи являются: параметр A/CNK, согласно которому гранитоиды подразделяются на метаалюминиевые и пералюминиевые, степень окисленности (Redox индекс), тип гранитов (I, S, A), степень дифференцированности [Blevin, Chappel, 1992] и геохимические характеристики. Связь Cu-Mo и Cu-Au порфировых месторождений с гранитоидным магматизмом изучена на примере медно-молибденового месторождения Эрдэнэт и медно-золото-порфировых месторождений Шутээн и Оюу Толгой.

Геология и минерализация

Интрузии, с которыми ассоциируют с медно-порфировыми месторождениями, относятся согласно Л. В. Таусону к андезитовому геохимическому типу [Таусон, 1977]. Такие месторождения формируются в зонах субдукции. Эрдэнэтское медно-молибденовое месторождение находится в пределах Орхон-Селенгинского прогиба, выполненного вулканитами пермской Хануйской группы и мезозойскими вулканогенными и осадочными отложениями формаций Могод и Абзог. Вмещающими породами Эрдэнэтского месторождения являются амфибол-биотитовые граниты и гранодиориты триасового Селенгинского комплекса. Гранитоиды комплекса прорывают пермские вулканиты и в свою очередь прорываются порфировыми интрузиями, отнесенными к порфировой ассоциации [Коваль, Гэрэл, 1986]. Раннемезозойские вулканиты формации Могод близки по возрасту и составу порфировой ассоциации. Помимо Эрдэнэтского месторождения несколько рудных участков объединены в Эрдэнэтский рудный узел. Изменения представлены кварц-серицитовыми, реже преимущественно кварцевыми метасоматитами [Gerel, Munkhtsengel, 2005].

Месторождения Шутээн и Оюу Толгой находятся в Южной Монголии, в пределах Гурвансайханского островодужного терейна. Оруденелые зоны месторождения Шутээн связаны с вулcano-плутоническим карбоновым (321 ± 9 млн лет) комплексом кольцевой структуры. Восточная часть структуры представлена Шутээнским плутоном, сложенным диоритами, амфибол-биотитовыми гранодиоритами, гранитами и сиенитами, в западной части обнажаются андезиты и пирокласты, выделяемые в формацию Душин Овоо. Дайки, часто кольцевые, и мелкие штоки порфировых диоритов, монцодиоритов и гранодиоритов сосредоточены преимущественно в пределах Шутээнского плутона. Вмещающими породами являются нижнекарбоновые отложения формации Их шанх. Петрографические, геохимические и геохронологические характеристики свидетельствуют о близком времени формирования эффузивов и интрузивов Шутээнского комплекса. Медно-золото-порфировое оруденение локализуется в нескольких участках и сопровождается интенсивным гидротермальным окварцеванием вплоть до образования кварцевой шапки площадью до 20 км^2 . Оруденение относится к субвулканическому высокосульфидному типу с интенсивным выщелачиванием и представляет собой, по-видимому, верхнюю часть медно-порфирового месторождения [Bignall et al., 2005].

Месторождения Оюу Толгой объединяет несколько участков: Хьюго Даммет, Центральный, Южный и Юго-западный Оюу, Херуга и новые участки в зоне, вытянутой в северо-восточном направлении. Минерализация представлена медно-золото-порфировыми высокосульфидными системами. Позднедевонское (372 ± 1.2 млн лет) порфировое

оруденение сосредоточено в кварцевых монцодиоритах и связанных с ними базальтоидных вулканитах. Авгитовые базальты под главным надвигом вмещают порфировое оруденение в монцодиоритах. Изменения затрагивают вышележащие над надвигом алевролиты и далее базальты с экзотическим медным оруденением. Монцодиориты интродуцированы более поздними гранодиоритами. Вся система несогласно перекрывается нижнекарбонными осадочными отложениями и вулканитами. Аргиллизация развивается по авгитовым базальтам, дацитовым пепловым туфам и монцодиоритам [Kirwin et al., 2005].

Сравнительная характеристика металлогенических параметров

Сравнение основных металлогенических параметров гранитоидов месторождений порфирового типа показано на рисунках.

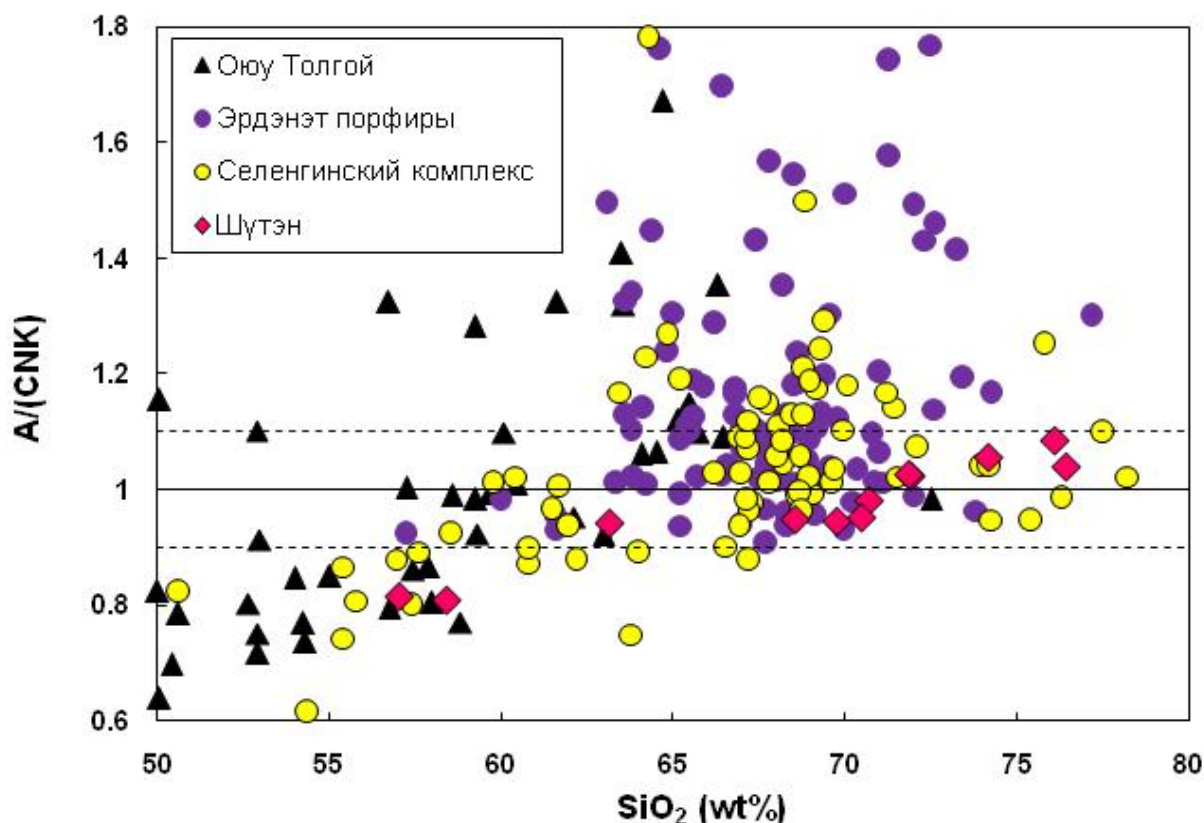


Рис. 1. Гранитоиды медно-порфировых месторождений на диаграмме A/(CNK) – SiO₂.

Гранитоиды Эрдэнэта, Шүтэна и Оюу Толгой метаалюминиевые и слабо пералюминиевые, и лишь измененные порфиры и базальты месторождения Оюу Толгой и порфиры Эрдэнэта характеризуются повышенными содержаниями алюминия и попадают в поле пералюминиевых составов (Рис.1)

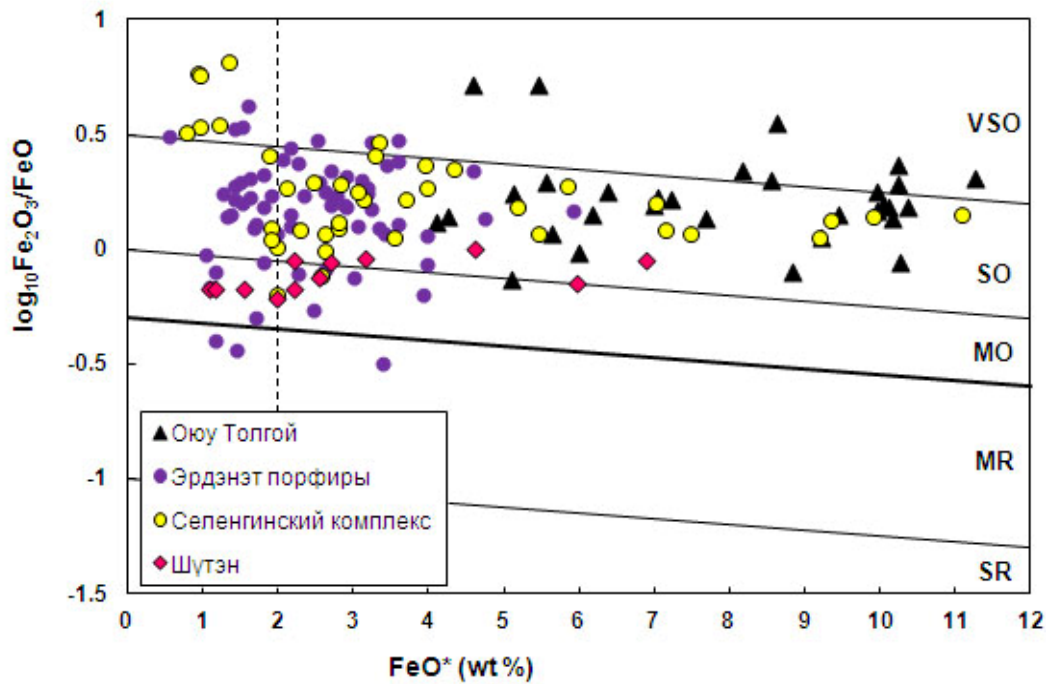


Рис. 2. Гранитоиды и вулканиты порфировых месторождений на REDOX диаграмме. Условные обозначения: SR – высоковосстановленные, MR – средневосстановленные, MO – среднеокисленные, SO – высокоокисленные, VSO – весьма высокоокисленные.

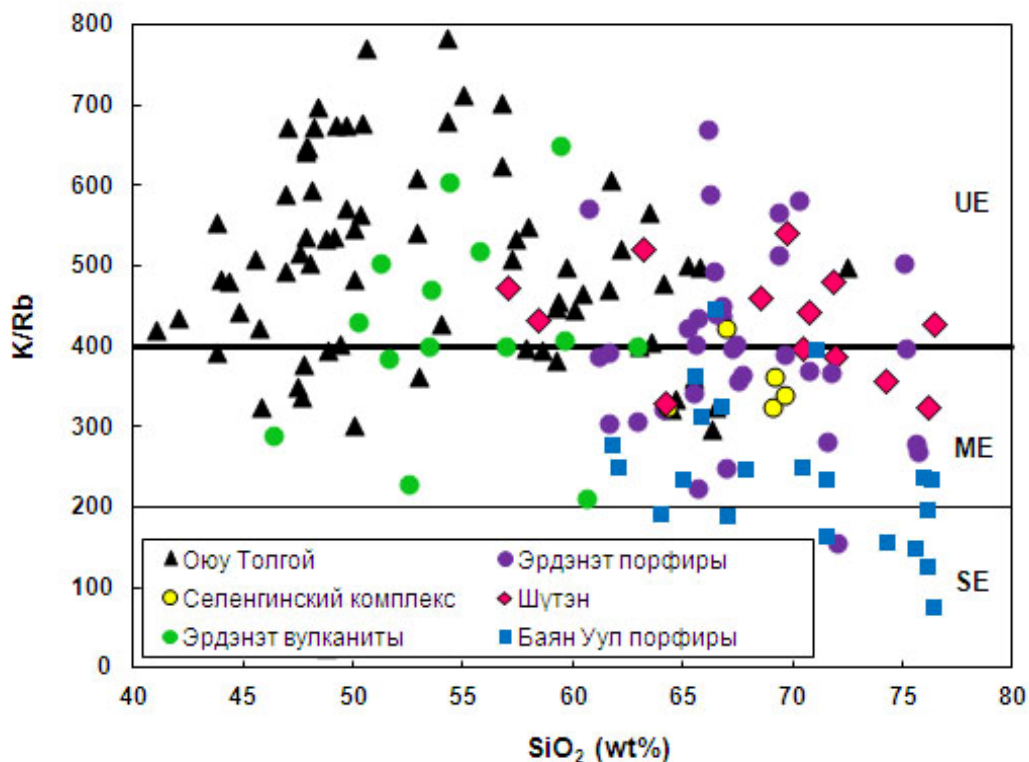


Рис. 3. Классификационная диаграмма K/Rb отношения и SiO₂. UE – недифференцированные, ME- среднедифференцированные, SE – глубоко-дифференцированные

Гранитоиды и вулканиты Cu-Au и Cu-Mo порфировых месторождений высокоокисленные и среднеокисленные, при этом гранитоиды крупных порфировых

месторождений Оюу Толгой и Эрдэнэт высокоокисленные, в то время, как гранодиориты и андезиты Шутэна среднеокисленные. Очень высокая степень окисленности характерна лишь для базальтов месторождения Оюу Толгой и габбро селенгинского комплекса (Рис. 2). Степень дифференциации также является весьма показательным критерием. Так, рудоносные породы Оюу Толгой, Эрдэнэта и Шутэна со значениями K/Rb отношения более 400 относительно слабо- дифференцированы, в то время, как порфиры близкого Эрдэнэту месторождения Баян Уул характеризуются большей степенью дифференцированности со значениями K/Rb отношения между 200 и 400 (Рис. 3).

Сравнительная характеристика металлогенических параметров показывает, что гранитоиды с медно-порфировым оруденением относятся к I типу, средне- и высококалиевых метаалюминиевых высоко- и среднеокисленных серий, формирующихся в субдукционных тектонических обстановках. При этом медно-золото-порфировые месторождения Оюу Толгой связаны с относительно слабодифференцированными, высокоокисленными, метаалюминиевыми сериями. Интрузии медно-молибденовых порфировых месторождений Эрдэнэта и Баян Уул представлены более дифференцированными, высоко- и среднеокисленными, слабо пералюминиевыми сериями. Гранодиориты Шутэнского медно-золото-порфирового месторождения также более дифференцированы по сравнению с монцодиоритами Оюу Толгой.

Литература

Коваль П. В., Гэрэл С. Вулканогенные ассоциации районов медно-порфирового оруденения Монголо Охотской внутриконтинентальной подвижной зоны // Геохимии вулканитов различных геодинамических обстановок. – Новосибирск: Наука, 1986. С. 69-93.

Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М.: Наука, 1977. – 280 с.

Bignall G., Batkhishig B., Tsuchiya N. Delgertsogt B. The Shuteen Cu-Au porphyry deposit. In: Geodynamics and Metallogeny of Mongolia with a special Emphasis on Copper and Gold Deposits. Seltmann, R., Gerel, O., & Kirwin, D (Eds). IAGOD Guidebook series 11, London. P. 216-221.

Blevin, P. L., and Chappell, B. W., 1992. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia. Trans. Roy. Soc. Edinburgh: Earth Sci., V. 83. P. 305-316.

Gerel O., Munkhtsengel B. Erdenetiin Ovoo Copper-Molybdenum Porphyry Deposit in Northern Mongolia. In: Porter, T.M. (Ed), - Super Porphyry Copper & Gold Deposits – A Global Perspective; PGC Publishing, Adelaide, 2005. V. 2. P. 525-543.
http://www.portergeo.com.au/publishing/superporphyry/supo_purchase.asp

Kirwin D.J., Forster I., Kavalieris I., et al. The Oyu Tolgoi copper-gold porphyry deposits8 South Gobi, Mongolia. Geodynamics and Metallogeny of Mongolia with a special Emphasis on Copper and Gold Deposits. Seltmann, R., Gerel, O., & Kirwin, D (Eds). IAGOD Guidebook series11, London, 155-168.

РАССЕЯННОЕ УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО ОСАДОЧНО-МЕТАМОРФИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССЕ МЕТАМОРФИЗМА (ПАТОМСКОЕ НАГОРЬЕ)

Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Будяк А.Е.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: budyk@igc.irk.ru*

В стратиграфических разрезах верхнего протерозоя Байкало-Патомского нагорья расположены пласты углеродсодержащих пород, включая метапелиты, с развитой метаморфической зональностью, относящейся к дистен-силиманитовой фациальной серии высоких давлений. Степень метаморфизма меняется от серицит-хлоритовой субфации зелёносланцевой фации до дистен-альмандиновой субфации зелёносланцевой фации [Петров, Макрыгина, 1975].

В центре Патомского нагорья опробованы и прослежены во всех метаморфических зонах метапелиты анангской свиты (группа «с») и метапелиты валюхтинской свиты (группа «в»), а также высокоуглеродистые и высококремнистые сланцы вачской свиты Жуинского безрудного горизонта, отобранные в обнажениях в районе р. Маракан из зон метаморфизма от зелёносланцевой до амфиболитовой фаций.

1. После исследования отобранного материала аналитическими методами установлено, что рассеянное углеродистое вещество (РУВ) метапелитов представлено нерастворимым углеродистым веществом (НУВ) и реликтами первичного органического вещества (битумоид), содержание которых в сланцах не превышало 0.00n %.

В процессе прогрессивного регионального метаморфизма происходит окисление углерода, что ведет за собой уменьшение содержаний валового углерода (C_{org}) в исходных сланцах к зонам высоких температур (амфиболитовая фация). Снижение содержаний углерода связано с восстановлением трёхвалентного железа: $C+2Fe_2O_3 \rightarrow CO_2+4FeO$. Вследствие чего в углеродсодержащих сланцах увеличивается отношение FeO/Fe_2O_3 в породах высоких фаций метаморфизма. Тем не менее, в высокоуглеродистых сланцах вачской свиты, обеднённых железом, валовое содержание углерода в метаморфических зонах изменяется незначительно.

2. Составы битумоидов (растворимая компонента РУВ сланцев) по данным ИКС в процессе метаморфизма аналогичны друг другу и представляют органические соединения класса углеводородов сложных эфиров карбоновых кислот и спиртов, что свидетельствует о термоустойчивости соединений углерода в условиях метаморфизма.

3. В процессе идентификации органических соединений из битумоидов (хлороформенный экстракт) метапелитов, произведенной с помощью гидролитического расщепления эфиров и применения хроматографии (тонкослойная, газожидкостная), установлено, что компонентами всех фаций являются сложные эфиры карбоновых кислот, преобладающими среди которых являются пальмитиновая, стеариновая и олеиновая, что подтверждает бактериально-планктоногенное происхождение битумоидов как реликтов первичного органического вещества палеобассейнов докембрия.

4. В высокоуглеродистых сланцах вачской свиты содержания золота не превышают 0.00n г/т во всех зонах метаморфизма. Во фракциях асфальтенов хлороформенных битумоидов, экстрагированных из исходных сланцев, содержание золота по трём зонам метаморфизма варьирует в пределах 1.65-3.11 г/т. Вместе с тем, в концентратах НУВ, выделенных из сланцев вачской свиты, удалось обнаружить золото во всех зонах метаморфизма (2.38-3.28 г/т).

Очевидно, часть золота концентратов нерастворимого УВ (керогена) перешла во фракцию асфальтенов, которые являлись фрагментами керогенов в период диагенетических преобразований морских осадков.

5. В связи с низкими содержаниями сульфидов (пирита, пирротина) в сланцах вачской свиты удалось выделить беззольные концентраты НУВ из всех зон метаморфизма.

Высокоуглеродистые сланцы вачской свиты могут представлять эталонный объект для комплексного изучения нерастворимого УВ безрудных сланцев в процессе метаморфизма. В рамках этого направления была изучена сорбционная ёмкость беззольных концентратов НУВ по отношению к золоту, подтверждающая большую активность углерода в фации зелёных сланцев по сравнению с веществом из высокотемпературных зон метаморфизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-00084-а и Интеграционных проектов №31, №89, №2.7.2.

Литература

Петров Б.В., Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. – Новосибирск: Наука, 1975. – 342 с.

СООТНОШЕНИЕ ЗОЛОТОГО И СУРЬМЯНОГО ОРУДЕНЕНИЯ НА ОБЪЕКТАХ ЛУГОКАНСКОГО РУДНОГО УЗЛА, ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ

Редин Ю.О.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: redin.u@mail.ru*

Актуальной проблемой металлогении многих золоторудных районов является изучение пространственно-временных и генетических соотношений золотого и сурьмяного оруденения. Особенно это важно для районов, где широко проявлены золото-сульфидные, золото-сурьмяные и сурьмяно-ртутные месторождения (Енисейский кряж, Верхоянье, Восточный Казахстан и др.). Одним из таких типовых районов является и Восточное Забайкалье, где широко проявлены разной степени интенсивности золотая и сурьмяная минерализации. В настоящее время в Восточном Забайкалье насчитывается более 250 пунктов сурьмяной минерализации. Многие месторождения комплексные: помимо Au и Ag, ценными компонентами являются Sb, Cu, Pb, Zn и ряд других металлов. В Восточном Забайкалье сурьмяное оруденение развито в Урюмкан-Будюмканской структурно-формационной зоне (Газимурская зона сурьмяного оруденения). Она приурочена к области стыка полиметаллического, оловянно-вольфрамового и золото-молибденового металлогенических поясов С.С. Смирнова [1936]. Структурно-формационная зона и одноименный прогиб прослеживается в северо-восточном направлении на расстоянии около 200 км при ширине до 40 км [Васильев, 1995].

Лугоканский рудный узел расположен в Читинской области, в 180 км северо-восточнее с. Газимуровский Завод и, помимо собственного Лугоканского месторождения, включает в себя Солонеченское и Серебряное месторождения. На всех трех месторождениях проявлена в разной степени как сурьмяная, так и золотая минерализация. Сурьмяная минерализация представлена в одних случаях вкрапленностью, гнездами, минерализованными зонами антимонита в джаспероидах (Солонеченское месторождение), в других – прожилками и вкрапленностью сульфосолей свинца и сурьмы в песчаниках, алевролитах (Серебряное месторождение) и скарнах (Лугоканское месторождение). Проблема генезиса сурьмяной минерализации на этих месторождениях остается дискуссионной. Неясно, является ли она поздней, наложенной, не связанной с основным золоторудным процессом, или является заключительной стадией единого процесса формирования золото-сурьмяного оруденения.

Солонеченское месторождение локализовано в стратифицированном пласте джаспероидов и приурочено к Урюмкан-Будюмканскому глубинному разлому северо-восточного направления среди сланцево-карбонатных отложений быстринской свиты

нижнего кембрия. По плоскости разлома фиксируется пострудный надвиг гранитов на рудовмещающую сланцево-карбонатную толщу. Рудные тела имеют крутое падение и локализованы в брекчированных и окварцованных доломитах и джаспероидах. Минеральный состав сурьмяных руд следующий: главный рудный минерал – антимонит, второстепенные – пирит, арсенопирит, редкие – киноварь, аурипигмент, реальгар, сульфосоли свинца и сурьмы, блеклые руды и самородное золото.

Выделяются несколько минеральных разновидностей руд: антимонитовые, антимонит-кварцевые с тонкозернистым пиритом и арсенопиритом, флюорит-антимонит-кварцевые, пирит-арсенопирит-кварцевые с золотом. Наиболее ранними минеральными ассоциациями являются арсенопирит-пиритовая и кварц-карбонат-полиметаллическая с золотом. Отметим, что при минераграфических исследованиях аншлифов нами, как и предшественниками, самородное золото в антимоните не встречено. Но атомно-абсорбционным методом в монофракции антимонита золото установлено (табл. 1), наряду с серебром. Там, где происходит наложение сурьмяной минерализации на ранние сульфидные золотосодержащие руды, формируются золото-сурьмяные рудные тела.

Таблица 1.

Результаты атомно-абсорбционного анализа антимонитов Солонеченского месторождения (анализы выполнены в ИГМ СО РАН В.Г. Цымбалист, В.Н. Ильиной)

Номер пробы	Содержание Au в г/т	Содержание Ag в г/т
Сол-В-1	0.046	0.21
Сол-В-7	0.061	2.7
Сол-3-4	0.15	1.7
Сол-3-5	0.05	1.1

В геологическом строении *Серебряного месторождения* принимают участие песчаники, алевропесчаники и алевролиты с линзами известняков яковлевской свиты (D₂₋₃jak), смятые в антиклинальную складку, осложняющую Черенскую брахисинклиналь. Ось складки проходит в субширотном направлении, и в ее ядерной части вскрываются нижние отложения яковлевской свиты – алевролиты с прослоями песчаников и известняков. Осадочная толща прорвана дайками кислого и среднего состава, относящимися к шахтаминскому комплексу средне-верхнеюрского возраста. Дайки внедрились преимущественно согласно слоистости пород, в центральной части имеют пологое залегание с падением на юг в южном крыле антиклинальной складки и на север – в северном крыле. Большинство даек имеет зональное строение: краевые части сложены диоритовыми порфиритами, центральная же часть представлена гранодиорит-порфирами и плагиогранит-порфирами [Козлова и др., 2010].

Минералы сурьмы представлены в основном буланжеритом, джемсонитом, бурнонитом, менегинитом, редко ульманитом, робинсонитом и антимонитом. Буланжерит, джемсонит и бурнонит являются вторыми по распространённости среди рудных минералов. Слагают, как правило, ксеноморфные зерна и минеральные агрегаты, которые цементируют катаклазированные зерна пирита, арсенопирита, сфалерита, галенита и самородного золота. В целом они характеризуются достаточно «чистым» химическим составом в отношении элементов-примесей. В сульфосолях атомно-абсорбционным методом установлены повышенные содержания серебра (табл. 2) и меньшие концентрации золота. Золото в сульфосолях присутствует, видимо, в виде механической примеси.

Следует отметить, что в большинстве случаев наиболее богатое золотое оруденение приурочено к зонам трещиноватости, брекчирования и катаклаза. Выделяются две ассоциации: 1) золото-висмут-теллуридная и 2) золото-полисульфидная. Сурьмяная минерализация на месторождении Серебряное является наиболее поздней, проявленной на рудном этапе, низкотемпературной, серебряносодержащей, наложенной на ранние сульфидные золотосодержащие руды.

Результаты атомно-абсорбционного анализа сульфосолей Серебряного месторождения
(анализы выполнены в ИГМ СО РАН В.Г. Цымбалист, В.Н. Ильиной)

Номер пробы	Содержание Au в г/т	Содержание Ag в г/т
La537/72.5 джемсонит	0.51	47
La539/140 буланжерит	0.31	148
La539/141.8 буланжерит	1.0	78

Лугоканское месторождение имеет длительную историю формирования, наблюдается неоднократное переотложение рудного вещества, связанное с наложением относительно низкотемпературных и поздних ассоциаций на более высокотемпературные и ранние. Первоначально месторождение было отнесено к скарновой формации [Кормилицын, Иванова, 1968; Скурский, 1996]. По мнению других исследователей [Сизых, Сизых, 2001; Бессонов, 2009] Лугоканское месторождение является типичным представителем медно-порфировой формации. Руды Лугоканского месторождения характеризуются разнообразным минеральным составом. В рудах установлено более 40 рудных минералов, в том числе 30 гипогенных. К числу главных рудообразующих минералов принадлежат пирит, халькопирит, к второстепенным относятся арсенопирит, магнетит, гематит, марказит, блёкляя руда, менее распространены молибденит, галенит, сфалерит, висмутин, пирротин, борнит, буланжерит, джемсонит, редко встречаются самородные золото, серебро и висмут, тетрадимит, теллуrowисмутит, антимонит, графит и другие. Антимонит установлен предшественниками в штуфе, отобранном из отвалов шурфа. Он представлен крупнокристаллическим агрегатом в окварцованном доломите.

Проведенные исследования подтверждают, что сурьмяная минерализация объектов Лугоканского рудного узла является наиболее поздней низкотемпературной, проявленной на рудном этапе, она наложена (структурный фактор) на ранние сульфидные золотосодержащие руды.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №10-05-00677 и неоценимой помощи руководства и геологов ООО «Востокгеология».

Литература

Бессонов Н.Н. Выделение молибден-медно-порфирового типа оруденения на территории Юго-Восточного Забайкалья // Вестник Читинского государственного университета, 2009, №1 (52). С. 12-19.

Васильев В.Г. Сурьмяные месторождения // Месторождения Забайкалья / Под ред. акад. Н.П. Лаверова (в 2 кн.). – М: Геоинформмарк, 1995. – т. I, кн. II. С. 67-75.

Козлова В.М., Федорова А.А., Чернышева Н.Е. Особенности метасоматоза и вещественный состав руд рудопроявления Серебряное (Лугоканский рудный узел, Восточное Забайкалье) // Геология и минерагения Забайкалья: сборник докладов и статей к научно-практической конференции, посвященной 60-летию ФГУГП «Читагеолсъемка». – Чита: ЗабГГПУ, 2010. С.192-200.

Кормилицын В.С., Иванова А.А. Полиметаллические месторождения Широкинского рудного поля и некоторые вопросы металлогении Восточного Забайкалья. – М: Недра, 1968. – 176 с.

Сизых В.И., Сизых В.И. Рудоносность постколлизиионных структур Забайкалья // Тезисы докладов международной научной конференции. (VII Чтения А. Н. Заварицкого): Постколлизиионная эволюция подвижных поясов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. http://www.igg.uran.ru/Publications/ZAV_2001/fr_top.htm

Скурский М.Д. Недра Забайкалья. – Чита: ЧитГТУ, 1996. – 692 с.

Смирнов С.С. Схема металлогении Восточного Забайкалья // Проблемы Советской геологии. 1936. Т. 4. № 10. С. 846-864.

ПОТОК РАССЕЯНИЯ В КООРДИНАТАХ ПРОСТРАНСТВА-ВРЕМЕНИ

Романов В.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: romanov@igc.irk.ru

Окружающий нас мир содержит три пространственных измерения – длину, ширину и высоту, т.е. объем ($V=m^3$). Потоки рассеяния представляют нам уникальную возможность в геологической науке использовать **четвертое измерение** – время ($T = 1\text{год} = 31.536 \cdot 10^6 \text{сек}$) и перейти к новой единице – стоку отдельно взятого элемента в размерности **г/сек**.

Отбор проб по потокам рассеяния осуществляется обычно согласно инструкции [1983]. В ней единый по своей сути поток [Романов, 2002] разделен на два самостоятельных вида: литогеохимический (механический перенос вещества в виде взвешенного в воде материала или вещества, транспортируемого водотоком по дну, т.е., для краткости, донки) и гидрогеохимический (отбор проб воды, т.е. переносимого в виде раствора вещества). При таком отборе не учитываются такие важные для дальнейших количественных расчетов показатели гидрологического режима опробуемых рек, как **время** и динамика поверхностного водного потока (модули стока взвесей и воды, соответственно, $Ro = \text{кг/сек}$ и $v = \text{л/сек с } 1 \text{ км}^2$). Сведения об этих параметрах необходимы для определения величины ежегодного слоя денудации картируемой по потокам рассеяния территории – $\Delta h = \text{мм/год}$. При ее определении вводится четвертое измерение и объемная размерность, которая характеризует переход от площади денудированного речного бассейна к кубометрам выносимого при стоке с суши вещества: как известно, прогнозные ресурсы любого металла (полезного ископаемого) рассчитываются не на площадь, а на объем. Следовательно, количество выносимого потоком рассеяния элемента можно рассчитать, исходя из минимального объема «стекающего» вещества – $1 \text{ м}^3/\text{год}$. Один кубический метр выносимого вещества следует представить в виде площади в 1 км^2 , денудированной водным потоком на 1 мкм/год ($1 \text{ м}^3/\text{год} = 1 \text{ км}^2 \times 1 \text{ мкм/год} = 1 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \times 1 \cdot 10^{-6} \text{ м/год}$).

При определении величины прогнозных ресурсов металлов на практике используются приближенно-количественные аналитические данные по содержаниям элементов в потоке рассеяния. По ним рассчитываются *специфические* (определяются для **фракции** [Соловов, 1990]) фоновые концентрации элементов, т.е. они искусственно выделены на основе проведенных опытно-методических работ. При фракционировании мы получаем усиление полезного сигнала для одних элементов и его ослабление – для других. Но нам нужен не расчетный фон, а природные содержания элементов, обусловленные разрушенными коренными породами, т.к. они обеспечивают минимальные содержания элементов в потоке рассеяния.

Перед нами стоит задача построить модель по фактическим данным, соответствующим действительному потоку рассеяния. Иногда проверка построенных моделей не всегда возможна, особенно в тех случаях, когда получение фактических данных затруднено или невозможно. Для нашей модели потока рассеяния получение фактических данных затруднений не вызывает, следует только провести полевое опробование по предложенной ранее методике [Романов, 2008].

Если мы за основу принимаем, что поток рассеяния образуется в результате процесса выветривания, главную роль в котором играют вода и климат, и вода же транспортирует в конечные бассейны денудации разрушенный в зоне гипергенеза исходный материал коренных пород, то деление на два поисковых метода, гидро- и литогеохимический, абсурдно: вода транспортирует разрушенный материал пород в виде раствора, взвесей и волочения по дну, т.е. это – одно целое. Следовательно, отбирать 3 фазы единого целого следует в одной точке водотока с проведением замеров его гидрологических параметров.

При таком отборе проб исчезают проблемы, характерные для методики, закрепленной в Инструкции: методика отбора исходного материала проб едина (исчезает

фракционирование), а количественная оценка аномальной площади проводится по трем фазам потока рассеяния, отобранным в одной точке водотока. Анализ проб следует проводить количественными методами, т.к. возрастает значимость каждой отдельной пробы.

При построении модели выделяются основные, доминирующие факторы, а второстепенные отбрасываются. На их основе строится алгоритм, программа, использование которой позволит в дальнейшем сделать нужную корректировку для получения объективного знания об изучаемом объекте. Для потоков рассеяния такая модель будет не статичной, а динамичной: в течение года изменяются циклы стока воды – межени, весеннее половодье, дождевые паводки. Однако из года в год они повторяются, поэтому за единицу для расчетов и принимается один год.

Исходные для расчетов по предлагаемой методике основные данные можно разделить на три вида:

1. Полевые – отбор проб из трех фаз потока по объему: 1.0 л отфильтрованной воды; для представительности пробы взвесей следует фильтровать не менее 3-5л воды; 0.1 дм³ влекомого по дну материала, т.е. донку. В точке отбора проб обязательно замеряются: количество транспортируемых водой взвесей, площадь сечения водотока и скорость течения воды. Эти параметры необходимы для определения **расчетных величин**: модулей стока воды, взвесей и ежегодного слоя денудации, а также коэффициентов водной миграции элементов (K_3 =%), стока элементов в размерности г/сек, и, в конечном счете, величины прогнозных ресурсов (P_3 = т).

2. Аналитические – данные **количественных** определений содержаний элементов в воде, взвесах и донке. Необходимо также определение количества вещества, выносимого водой в растворе, что делается методом выпаривания в лабораторных условиях.

3. Литературные – на первом этапе исследований к таким данным могут быть отнесены: величины кларковых содержаний элементов в разновидностях пород, слагающих исследуемую территорию, и их плотность [Справочник, 1990]; содержания элементов в речных водах [Ветров, Кузнецова, 1997]; плотность донных отложений [Овчинников, Карнаухова, 1985].

Расчеты начинаем с определения величин ежегодного слоя денудации и коэффициентов стока элементов во взвесах и растворе. Затем выделяем аномальные содержания элементов в трех фазах потока рассеяния и по ним проводим расчеты с целью определения величин прогнозных ресурсов категории P_3 . Вклад вмещающих пород при этом исключается.

Формулы для расчетов. Ежегодный слой денудации. $\Delta h = Q/S \times d$, где: Δh – ежегодный слой денудации, мм/год; Q – величина стока вещества в целом, т; S – площадь, дренируемая водотоком, м²; d – плотность вещества в потоке (принимается равной 1,6 т/м³ [Овчинников, Карнаухова, 1985]). **Определение величины Q .** $Q_p = S \times v \times T \times p$, где: Q_p – величина стока вещества в растворе, т; S – денудированная площадь, км²; v – модуль стока воды, л/сек с 1 км²; T – 1 год времени, 31,536·10⁶ сек; p – вес сухого остатка, г/л. $Q_b = R_0 \times T$, где: Q_b – величина стока вещества во взвесах, т; R_0 – модуль стока взвесей, кг/л (или г/л); T – см. выше. Q_d – величина стока вещества, транспортируемого водотоком по дну, т, принимается равной 1/10 стока вещества во взвесах [Лопатин, 1952]. $Q = Q_p + Q_b + Q_d$ – суммарная величина стока вещества за год, т. **Определение величин коэффициентов водной миграции элементов.** $K_3 = Q_{3p} \times 100/Q_3$, где: K_3 – коэффициент водной миграции, т.е. стока элемента в растворе, %; Q_{3p} – годовой вынос элемента в растворе, г/год; Q_3 – годовой вынос элемента в растворе и во взвесах, г/год. Величина стока элемента определяется умножением его содержания в воде (г/л) на ее годовой сток (л/год); аналогично и по взвесям – содержание элемента в них (г/т) умножаются на годовой вынос вещества во взвесах (г/год). Их сумма дает величину годового стока рассчитываемого элемента и по пропорции (Q_3 – 100%, Q_{3p} – х. $x = Q_{3p} \cdot 100/Q_3$, где х – это K_3) определяется коэффициент его водной миграции. При расчетах следует учитывать сток воды по месяцам. *Количественная оценка и изображение результатов количественной оценки оруденения в координатах пространства – времени.* При таких расчетах, в которых

учитывается четвертая координата и вклад коренных пород, определяемый для содержаний элементов в каждой фазе потока рассеяния, дополнительных формул не требуется (см. ниже). Перспективная на оруденение площадь на основе ГИС-технологий изображается в формате 3D, а в ее центре ставится величина прогнозных ресурсов, рассчитанная на глубину в 1 м с использованием четвертой координаты.

Методика количественных расчетов.

Исходные данные: допустим, что исследователем в пределах опоискованной территории выделен «аномальный» водоток, дренирующий бассейн водосбора в 10 км^2 , сложенный породами среднего состава – андезитами. Отбор проб проводился в августе месяце, когда сток воды составляет 22% (выше среднемесячного в 2.64 раза). Проведены замеры гидрологических параметров водотока. Получены аналитические данные содержаний элементов в воде и взвесах, а также лабораторные данные по величине сухого остатка. Из анализа геолого-структурного строения исследуемой территории и ее металлогении предполагается наличие в ее пределах полиметаллического оруденения, т.е. используются данные по содержанию цинка и свинца.

Исходные для дальнейших расчетов лабораторные данные **количественных** анализов и данные полевых исследований: $d_{\text{пр}}=1.6 \text{ т/м}^3$ [Овчинников, Карнаухова, 1985]; $d_{\text{анд}}=2.8 \text{ т/м}^3$ [Справочник, 1990]; $Zn_p=9.2 \text{ мкг/л}$; $Pb_p=0.92 \text{ мкг/л}$; $Zn_v=132 \text{ г/т}$; $Pb_v=73.4 \text{ г/т}$; **вес сухого остатка – $p=35 \text{ мг/л}$; $S=10 \text{ км}^2$; $v=10 \text{ л/сек с } 1 \text{ км}^2$; $R_0=10 \text{ г/сек}$.**

В качестве исходных данных для выделения аномальных содержаний элементов принимаются кларковые величины концентраций цинка и свинца в породах среднего состава. Они равны: для **Zn – 72 г/т**, для **Pb – 15 г/т**, [Справочник, 1990]. На первом этапе исследований для выделения аномалий можно также ориентироваться на средние содержания элементов в речных водах [Ветров, Кузнецова, 1997]: для **Zn** они равны **2 мкг/л**, для **Pb – 1 мкг/л**.

Сравнение полученных нами аналитических данных с литературными данными показывает, что в рассматриваемом потоке рассеяния аномальными являются содержания цинка в воде (превышение в 4,6 раза), а свинца – во взвесах (превышение в 4,9 раза).

Проведем расчеты по приведенным выше формулам.

В растворе вещества за год будет вынесено: $Q_p = S \times v \times T \times p = (10 \text{ км}^2 \times 10 \text{ л/сек с } 1 \text{ км}^2) \times 31.536 \cdot 10^6 \text{ сек} \times 35 \text{ мг/л} = 31.536 \cdot 10^8 \text{ л} \times 35 \text{ мг/л} = 110.4 \cdot 10^9 \text{ мг/год} = \mathbf{110.4 \text{ т/год}}$. Во взвесах эта величина будет равна: $Q_v = R_0 \times T = 10 \text{ г/сек} \times 31.536 \cdot 10^6 \text{ сек} = 315.4 \cdot 10^6 \text{ г/год} = \mathbf{315.4 \text{ т/год}}$. Волочение по дну обычно составляет 0,1 от количества вещества, переносимого во взвесах [Лопатин, 1952]: $Q_b = \mathbf{31.5 \text{ т/год}}$. Следовательно, в целом водотоком будет вынесено вещества за 1 год $Q = Q_p + Q_v + Q_b = 110.4 \text{ т/год} + 315.4 \text{ т/год} + 31.5 \text{ т/год} = \mathbf{457.3 \text{ т/год}}$.

Таким образом, величина ежегодного слоя денудации для рассматриваемого речного бассейна, площадь которого переведена в размерность м^2 ($1 \text{ км}^2 = 1 \cdot 10^6 \text{ м}^2$), будет равна: $\Delta h = Q/S \cdot d = 457.3 \text{ т/год} : (10 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \times 1.6 \text{ т/м}^3) = 28.6 \cdot 10^{-6} \text{ м/год} = \mathbf{28.6 \text{ мкм/год}}$.

Далее определим коэффициенты водной миграции цинка: $K_z = Q_{zp} \times 100 / Q_z$. Вначале определим его количество, стекаемое в воде и взвесах за год: $Q_{zn} = (9.2 \text{ мкг/л} \times 100 \text{ л/сек}) \times 31.536 \cdot 10^6 \text{ сек} = 29013.1 \cdot 10^6 \text{ мкг/год} = 29.013 \text{ кг/год}$; $Q_{zn} = 132 \text{ г/т} \times 315.4 \text{ т/год} = 41632.8 \text{ г/год} = 41.633 \text{ кг/год}$. Таким образом, за год поток рассеяния вынесет в транспортируемом по дну материале **2.268 кг/год** цинка ($Q_{zn} = 72 \text{ г/т} \times 31.5 \text{ т/год} = 2.268 \text{ кг/год}$), а его годовой вынос в целом составит **72.914 кг/год**. Следовательно, коэффициент водной миграции **цинка** составит **39.8%**: $K_{zn} = (29.013 \text{ кг/год} \times 100\%) : 72.914 \text{ кг/год} = 39.8\%$. Для взвесей коэффициент будет равен 57.1%: $K_{zn} = (41.633 \text{ кг/год} \times 100\%) : 72.914 \text{ кг} = \mathbf{57.1\%}$.

Проведем аналогичные расчеты для свинца. $Q_{pb} = (0.92 \text{ мкг/л} \times 100 \text{ л/сек}) \times 31.536 \cdot 10^6 \text{ сек} = 2.901 \text{ кг/год}$; $Q_{pb} = 73.4 \text{ г/т} \times 315.4 \text{ т/год} = 23.15 \text{ кг/год}$; $Q_{pb} = 15 \text{ г/т} \times 31.5 \text{ т/год} = 0.47 \text{ кг/год}$, а в целом – **26.52 кг/год**. Следовательно, его коэффициент водной миграции будет равен **10.9%**: ($K_{pb} = (2.901 \text{ кг/год} \times 100\%) : 26.52 \text{ кг/год} = 10.9\%$), а для взвесей - **87.3%**: ($K_{pb} = (23.15 \text{ кг/год} \times 100\%) : 26.52 \text{ кг/год} = 87.3\%$).

Расчет величины прогнозных ресурсов будем определять для минимального объема предполагаемого рудного тела - 1м^3 . Вначале надо рассчитать количество свинца и цинка, поступающее в поток рассеяния в первую очередь из вмещающих пород и только затем - из предполагаемого рудного тела. Для площади речного бассейна в 10 км^2 **объем андезитов**, разрушенных на $\Delta h = 28.6$ мкм/год и занимающих 9 км^2 (1 км^2 – предполагаемое рудное тело), составит **257.4 м³/год**, а предполагаемого **рудного тела – 28.6 м³/год**.

Рассмотрим наиболее *простой вариант* количественной оценки, при котором расчет проводится на сток элемента не за 1 секунду, а за 1 год. При определении коэффициентов водной миграции мы рассчитали величины годового фактического выноса рассматриваемых элементов. Они равны: для цинка – 72914 г/год, для свинца – 26560 г/год. Вынос же этих элементов из вмещающих пород, андезитов, составляет, соответственно (суммарно по 3 фазам потока), 52550 г/год и 11086 г/год. Следовательно, содержание цинка в 1 кубометре предполагаемого рудного тела будет равно 712г/м^3 : $[(72914\text{г/год} - 52550\text{ г/год}) : 28.6\text{м}^3/\text{год} = 712\text{г/м}^3]$, или с учетом стока воды по месяцам – 270 г/м^3 , что составит **270т** на 1м углубки (умножаем на 10^6 , т.к. $1\text{ км}^2 \times 1\text{ м} = 1 \times 10^6\text{ м}^3$); для свинца эти величины будут, соответственно, равны 541г/м^3 или **541т** на 1м углубки.

Например. Полученные нами данные расчетов несколько меньше запасов этих элементов на таком полиметаллическом месторождении, как ново-широкинское, где на глубину в 1м они составляют: для цинка – 295т (по потоку – 270т), для свинца – 667т (по потоку – 541т) [АИФ, №42 от 14 октября 2010 г.]. Его площадь мы приравняли к 1 км^2 , что сопоставимо с таким известным месторождением как брокен-хилл (австралия), площадь которого составляет 1.8 км^2 ($7300\text{ м} \times 250\text{ м}$, [Горная энциклопедия, стр. 290-291]).

Разработка представленной в данной работе методики количественной оценки оруденения по потокам рассеяния стала возможна только при использовании **четвертой координаты – времени**. Размерность г/сек является расчетной величиной и не зависит от времени отбора проб. Она зависит только от скорости стекания вещества и заложена в таких гидрохимических параметрах, как модули стока воды, взвесей и ежегодного слоя денудации речного бассейна. Использование четвертой координаты в геологии (в данном случае – для потоков рассеяния) является инновационным. По мере использования программы в расчет могут быть введены и другие параметры – климат, транспирация, ландшафт и т.д.

Основной вывод: существующую Инструкцию по геохимическому методу поисков месторождений полезных ископаемых по потокам рассеяния необходимо менять.

Литература

Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал.- Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГИМ, 1997. – 234 с.

Горная энциклопедия / Гл. ред. Козловский Е.А. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1989, Т. 1. – 560 с.

Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений / М-во геологии СССР. – М.: Недра, 1983. – 191 с.

Лопатин Г.В. Наносы рек СССР - М.: Географгиз, 1952. – 368 с.

Овчинников А.А., Карнаухова Г.А. Прибрежные наносы и донные отложения Братского водохранилища. – Новосибирск: Наука, 1985.– 132 с.

Романов В.А. Потоки рассеяния: сток вещества с суши и водная миграция элементов // Отечественная геология. 2002. № 5-6, С. 46-50.

Романов В.А. Потоки рассеяния: теория, методика и практика. Пути дальнейшего развития // Отечественная геология. 2008. № 1. С. 78-82.

Соловов А.П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. – М.: Недра, 1990. – 294 с.

Справочник по геохимии / Войткевич Г. В. и др. – М.: Недра, 1990. – 480с.

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА В РАССЕЯННОМ УГЛЕРОДИСТОМ ВЕЩЕСТВЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ

Романова А. С., Развозжаева Э.А.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск,
e-mail: asr@lenta.ru*

Одной из проблем органической геохимии является изучение роли углеродистого вещества (УВ) черносланцевых толщ в процессах рудообразования.

Рассеянное углеродистое вещество (РУВ) состоит из растворимой компоненты – битумоида и нерастворимого углеродистого вещества (НУВ) – керогена. Кероген – основной компонент РУВ углистых сланцев, равномерно распределенный по всему объему. Нерастворимое углеродистое вещество представляет собой разупорядоченные неструктурированные формы углерода. Битумоид присутствует в незначительных количествах (0.00n %) и является реликтами первичного УВ осадков.

Целью представленной работы является выявления закономерности распределения микроэлементов в углеродистом веществе черносланцевых пород. Объектом исследования было выбрано детально изученное месторождение Сухой Лог.

Месторождение Сухой Лог расположено в пределах Байкало-Патомского нагорья Бодайбинского рудного района. Локализовано в углеродистых карбонатно-терригенных породах хомолхинской свиты средне-верхнерифейского возраста, метаморфизованных в условиях зеленосланцевой фации регионального метаморфизма.

Исследование углеродистого вещества проводилось на образцах отобранных из керна скважин 51р и 109р месторождения Сухой Лог [Евсеев и др., 2008]. В процессе исследований было выделено и проанализировано углеродистое вещество (растворимая и нерастворимая части) сланцев подрудной (ПР), подрудной минерализованной (ПРМ), рудной (Р), надрудной минерализованной (НРМ) и надрудной (НР) зон месторождения.

Экстракция битумоидов и групповой состав осуществлялись по классической схеме, принятой в органической геохимии. Выделение нерастворимого углеродистого вещества производилось с помощью метода флотации с петролейным эфиром.

Определение концентраций элементов (Au, Ag, V, Cu, Zn, Ni) осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ВостСибНИИГГиМС) Полученные данные по распределению элементов по фракциям битумоидов: асфальтогеновые кислоты (АК), асфальтены (АСФ), углеводороды (УВ), бензолные смолы (БС) и спиртобензолные смолы (СБС), показывают, что концентрации металлов варьируют в очень широких пределах [Евсеев и др., 2008]. Наибольшие концентрации рудных и сопутствующих компонентов связаны с фракциями асфальтогеновых кислот и асфальтенов [Развозжаева и др., 2011]. Предполагается, что эти связи являются реликтовыми и отражают первичное соотношение металлов и битумоидов в УВ черных сланцев [Немеров, Развозжаева, 1987].

В приведенном ряду одним из наименее изученных элементов, несмотря на свою информативность, является Zn. Содержания металла в битумоидах варьируют от 0.4 до 2800 г/т (табл.). Наибольшие концентрации металла, как и предполагалось, обнаружены в асфальтогеновых фракциях, так как асфальтены в наибольшей степени предрасположены кконцентрированию микроэлементов. Они являются высокомолекулярными полимерами, в составе которых содержатся гетероэлементы (S, N, O), которые могут образовывать связи с металлами.

Одной из основных задач, поставленных в работе, было изучение нерастворимого углеродистого вещества. Проведенные исследования показали, что наибольшее содержание цинка (метод атомно-эмиссионной спектроскопии) регистрируется в надрудной (14000 г/т) и в подрудной (11000 г/т) зонах, то есть в породах претерпевших наименьшие изменения, связанные с рудным процессом. В рудной зоне месторождения, содержания цинка в керогене имеет наименьшую концентрацию (110 г/т). Эти данные представляют особый интерес,

ввиду того, что фоновые содержания цинка в объеме пород в целом на месторождении, независимо от зоны метасоматических преобразований, имеют абсолютно равномерное распределение (рис.).

Таблица
Содержание цинка во фракциях битумоидов, г/т.

Зона	Фракции битумоидов				
	УВ	БС	СБС	АК	АСФ
Надрудная	6.0	3.0	20	130	320
Надрудная минерализованная	0.6	1.0	35	40	2800
Рудная	0.4	4.0	20	730	240
Подрудная минерализованная	2.5	120	150	220	960
Подрудная	3.0	1.5	120	310	830

Примечание: УВ – углеводороды, БС – бензольные смолы, СБС – спиртобензольные смолы, АК – асфальтогеновые кислоты, АСФ – асфальтены.

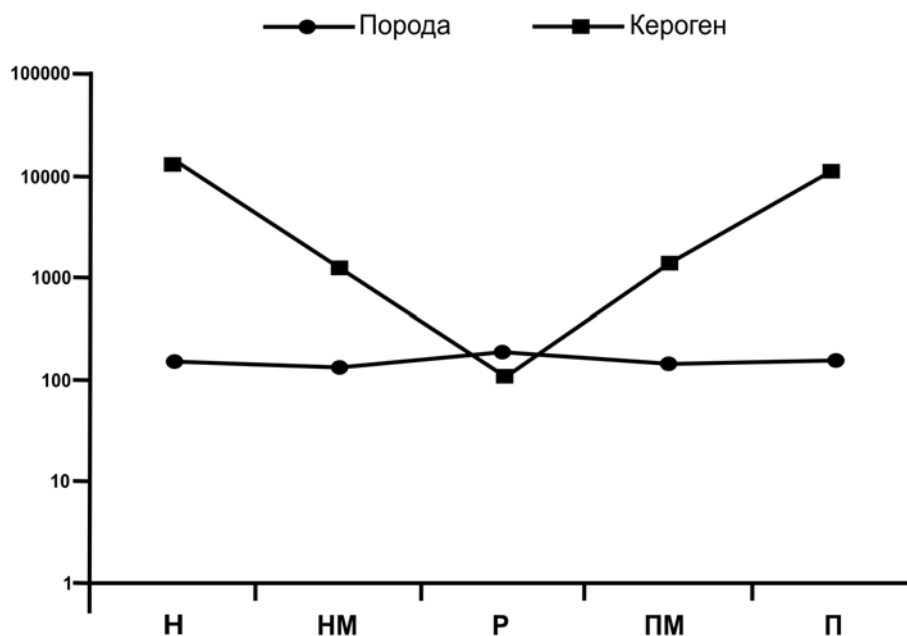


Рис. Распределение цинка в керогене и породе, г/т.
Зоны: н – надрудная, нм – надрудная минерализационная, р – рудная, пм – подрудная минерализованная, п – подрудная.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) Битумоид выполняет транспортную функцию для металлов (в т.ч. Zn) и участвует в процессе формирования геохимической специализации черносланцевой толщи.

2) Усиление термодинамического градиента (региональный метаморфизм зеленосланцевой фации) приводит к деструкции органического вещества катагенного флюида. Обогащение металлами керогена вмещающих пород месторождения происходит благодаря сорбционной активности последнего.

3) Резкое снижение концентрации цинка в рудной зоне, вероятно, связано с изменением структуры керогена и последующим его отторжением. Кислый флюид, с которым связан рудный метасоматоз в пределах месторождения, возможно, приводит к

перераспределению рудного вещества с последующим осаждением на поверхности сульфидных минералов в пределах зоны рудогенеза, а также слюд (серицит, мусковит, парагонит), которые характеризуются высокой сорбционной способностью.

4) Факт отсутствия роста содержаний Zn в керогене рудной зоны месторождения свидетельствует также о перераспределении вещества в рудном процессе непосредственно внутри черносланцевого горизонта, вмещающего оруденение, без участия ювенильного источника.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11-05-00084-а и интеграционного проекта ИП-№31.

Литература

Евсеев В.В., Немеров В.К., Серебренникова О.В. Особенности состава органического вещества и распределения редких металлов в древних черносланцевых формациях Сибири // Нефтегазовое дело, 2008. http://www.ogbus.ru/authors/Evseev/Evseev_1.pdf

Немеров В.К., Развозжаева Э.А. Геохимическая характеристика позднедокембрийских черносланцевых толщ Байкало-Патомского нагорья // Геохимия, минералогия и литология черных сланцев, Сыктывкар, 1987. С. 26-27

Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Таусон В.Л., Будяк А.Е. Формы золота в геополимерах углеродистых сланцев (Патомское нагорье, Восточная Сибирь) // Геохимия. 2011. №9. С. 998-1004.

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ РТУТИ В СОВРЕМЕННЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ ГАЗО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

Рычагов¹ С.Н., Нуждаев¹ А.А., Степанов² И.И.

¹*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский,
e-mail: rychnsn@kscnet.ru, envi@kscnet.ru*

²*ОАО «Александровская опытно-методическая экспедиция», г. Александров,
e-mail: stepanovvi@mail.ru*

Изучение поведения ртути в геологических структурах связывают с решением задач в области геодинамики зоны перехода океан-континент и районов тектоно-магматической активизации, совершенствования геохимических методов поисков различных рудных и нефтегазовых месторождений, картирования флюидопроводящих разломов, выявления участков техногенного заражения в районах мегаполисов и оценки воздействия этих новообразованных геохимических аномалий на гидрогеологические и др. природные системы. Всестороннее исследование современных гидротермальных систем и геотермальных месторождений вулканических регионов показало, что они отличаются от других геологических структур Земли высокой динамикой металлоносных газо-гидротермальных флюидов и, соответственно, большой подвижностью многих химических элементов, в т.ч. ртути и ее соединений [Трухин и др., 1986; Озерова, 1986; Рычагов, Степанов, 1994]. Работы авторов настоящего сообщения обращают внимание на различный характер распределения и миграции ртути в гидротермальных (гидротермально-магматических) системах, находящихся на разных этапах развития [Рычагов, 2003]. Детальное изучение поведения ртути во всех типах пород зоны гипергенеза геотермальных месторождений показало, что ртуть создает как аномалии высоких (до $n \times 10^{-2}$ %) концентраций, так и практически стерильные области, в зависимости от положения аномалий в геологической структуре, химического и минерального состава новообразований,

Р-Т и физико-химических условий разгрузки газов и парогидротерм [Нуждаев и др., 2009; Рычагов и др., 2009]. Продолжение исследования поведения ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений позволит создать новую модель миграции (геохимического цикла) ртути в длительноживущих рудообразующих гидротермально-магматических системах вулканических островных дуг.

Исследования выполнены на примере Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (рудного) района, который отождествляется с длительноживущим вулканическим центром и входит в состав Южно-Камчатской геотермальной провинции [Сугробов, 1979]. Положение источников тепла и рудного вещества, гидродинамику и формирование отдельных геотермальных аномалий (месторождений) определяют три геологические структуры: Паужетская гидротермально-магматическая система, Камбальный вулканический хребет (тектонно-магматическое поднятие) и Кошелевский вулканический массив (рис. 1). Каждая структура включает современные гидротермальные системы, в пределах которых преобладает скрытая и проявляется локальная приповерхностная (на отдельных термальных полях) разгрузка геотермальных газов и парогидротерм. Распространены вулканогенно-осадочные, вулканические и интрузивные породы, в основном, среднего состава.

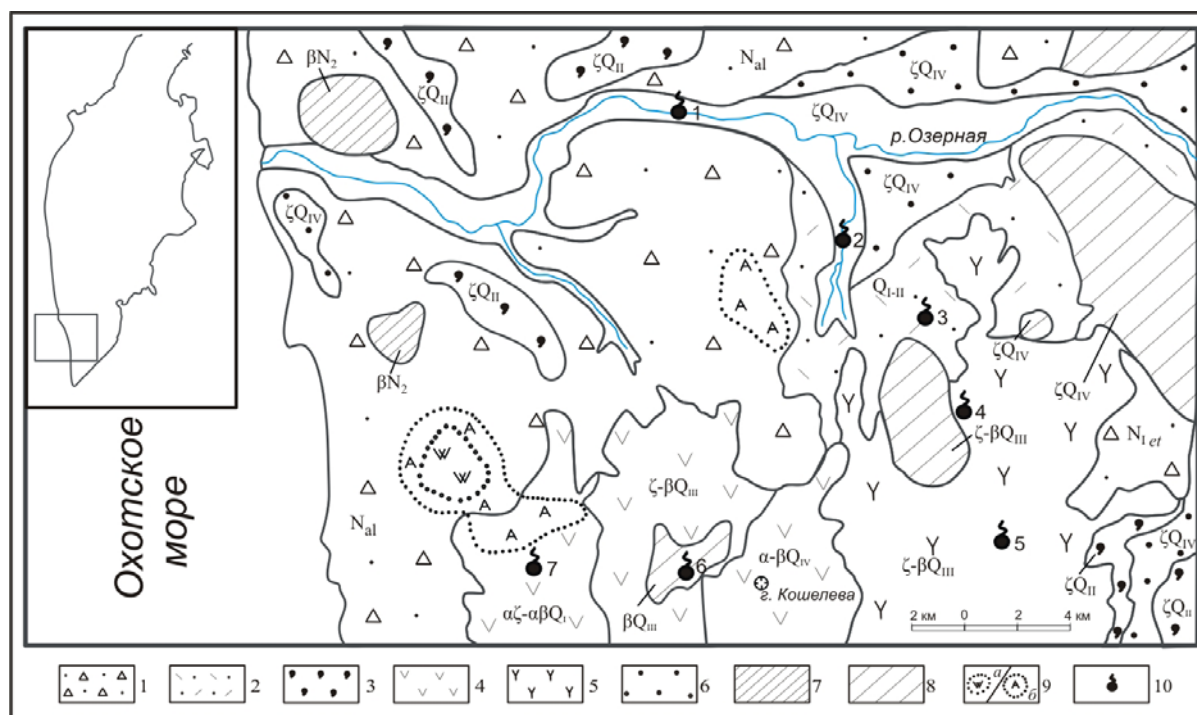


Рис. 1. Геологическая схема Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (рудного) района. 1 – лаво-пирокластические нерасчлененные отложения фундамента неогенового возраста; 2 – вулканогенно-осадочные отложения паужетской свиты; 3 – игнимбриты; 4 – лавовые комплексы Кошелевского вулканического массива; 5 – вулканы Камбального хребта; 6 – пемзовые отложения дацитов; 7 – субвулканические и экструзивные тела базальтов и андезитов; 8 – экструзивно-субвулканические тела контрастного состава; 9 – поля гидротермально измененных пород: а – вторичных кварцитов, б – аргиллизитов; 10 – основные современные термоаномалии района: 1 – Первые Горячие Ключи, 2 – Паужетское месторождение, 3 – Северо-Камбальная, 4 – Центрально-Камбальная, 5 – Южно-Камбальная, 6 – Верхне-Кошелевская, 7 – Нижне-Кошелевская.

Систематически опробовались: геологические разрезы и керн глубоких геотермальных скважин, послонные разрезы шурфов и картировочных скважин на термальных полях, почвенно-пирокластические отложения, кремнистые осадки («гейзериты») естественного происхождения (образующиеся при разгрузке источников) и искусственные (образующиеся на изливе термальных вод и пароконденсата из скважин), солевые выпоты сульфатного и

более сложного состава, монофракции отдельных минералов. Масса пробы составляла, в среднем, 1 кг. Пробоподготовка выполнена стандартным способом [Рычагов, Степанов, 1994]. Аналитические исследования проведены в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и в ИВиС ДВО РАН атомно-флюоресцентным методом с диффузионным разделением. Погрешность определений обоими методами составила, в среднем, 10-30%; количество проб – более 500.

Горные породы, не затронутые гидротермально-метасоматическими изменениями, характеризуются низким (фоновым) уровнем содержаний Hg (в пределах $(1.0-3.8) \times 10^{-6} \%$) [Леорова, 1979]. Расчеты показывают, что даже при минимальном объеме 100 км^3 ($10 \times 10 \times 1 \text{ км}$ – для таких крупных систем, как Кошелевская) и самом низком значении содержания Hg в породах ($1.0 \times 10^{-6} \%$), этот объем пород содержит 2000 тонн Hg. Экстрагирование из них только десятой части ртути обеспечит накопление отмеченного количества Hg в пределах геотермального месторождения, в частности, Паужетского или Горячий Пляж (о-в Кунашир), по которым приводятся соответствующие цифры в литературе [Трухин и др., 1986]. Наши расчеты по объему накопленной ртути в чехле гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии (при среднем содержании Hg = $1.0 \times 10^{-3} \%$ и минимальном объеме глин $200 \times 250 \times 2 \text{ м} = 100000 \text{ м}^3$) дают цифру 2 т. Таким образом, вмещающие неизменные горные породы могут служить базовым источником Hg, поступающей в гидротермальные системы и геотермальные месторождения, при наличии соответствующих механизмов извлечения ртути из пород; источником Hg для гидротермальных глин могут быть гидротермально-метасоматические породы геотермального месторождения.

Все гидротермально-метасоматические образования (пропилиты, вторичные кварциты, гидротермальные глины, отдельные минералы, солевые отложения) характеризуются повышенными концентрациями Hg – до $n \times 10^2 \%$. По-видимому, современный гидротермальный процесс является мощным фактором привноса и распределения ртути в газо-гидротермальных системах. Количество Hg, которой обогащены измененные породы и гидротермально-метасоматические новообразования в верхних горизонтах геотермальных месторождений (при площади несколько кв. км и до глубины 500-1000 м), может составлять сотни тонн. Высокой сорбционной емкостью Hg обладают гидротермальные глины, пирит (возможно, и другие сульфиды), а также кремнистые отложения и соли смешанного состава. Изучение распределения и особенностей миграции ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений имеет также большое экологическое значение в связи с образованием повышенных концентраций ртути в органическом веществе.

Распределения ртути в различных типах новообразований на геотермальных месторождениях, отличающихся условиями и продолжительностью формирования, свидетельствует о высокой динамике процессов миграции Hg в пределах гидротермально-магматических систем. На высокотемпературном прогрессивном этапе развития систем происходит интенсивный привнос, накопление и перераспределение Hg в пределах геотермальных месторождений и термоаномалий. Особую роль в этом играет зона гипергенеза геотермальных месторождений. На регрессивном этапе происходит дальнейшая отгонка Hg из недр термоаномалий, но, в основном, – накопление ее в близповерхностном горизонте гидротермальных глин на субквальному (сульфидному) геохимическому барьере и постепенная (?) миграция ртути за пределы термальных полей.

Установлено, что агентами, транспортирующими Hg, служат гидротермальные высокотемпературные растворы и парогазовая смесь. На геотермальных месторождениях водного типа (Паужетском) Hg поступает к дневной поверхности в составе гидротерм из нижнего водоносного горизонта. На пародоминирующих месторождениях (Нижне-Кошелевском) Hg переносится перегретой («сухой») парогазовой смесью от кровли остывающего субинтрузивного тела диоритовых порфиритов в близповерхностные горизонты, трассируя восходящий конвективный тепловой поток. Таким образом, Hg обладает свойствами повышенной «летучести» в геотермальных системах, что было отмечено еще в работах А.А. Саукова с коллегами [1972]. Это имеет принципиальное

значение для изучения положения источников тепла, фазового состояния теплоносителя, динамики флюидов.

Изучение почвенно-пирокластических отложений на площади геотермальных месторождений показало, что с увеличением степени аргиллизации субстрата постепенно растут концентрации Hg – до обычных значений в типичных гидротермальных глинах (до $n \times 10^{-3}\%$). Переход глин в коренные породы основания почвенно-пирокластического чехла сопровождается резким уменьшением содержаний Hg в скальных грунтах до фоновых значений. Все это позволяет говорить об аргиллизации, как о процессе, определяющем миграцию и концентрирование Hg в обломочных отложениях зоны гипергенеза геотермальных месторождений. По-видимому, глинистые минералы обладают наиболее высокой сорбционной емкостью на ртуть, и поэтому аргиллизированные породы в значительной мере контролируют миграцию и перераспределение ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений.

Характер распределения и динамика процессов миграции Hg в гидротермальных глинах отражают относительный возраст (зрелость) гидротермальных глин и термальных полей. Так, гидротермальные глины термальных полей Кошелевского вулканического массива содержат Hg в высоких концентрациях по всему разрезу толщи глин. Тенденция увеличения содержаний Hg в верхних слоях глин лишь намечается. Известно, что Кошелевская гидротермально-магматическая система находится на прогрессивном этапе развития. Соответственно, термоаномалии массива характеризуются высокими Р-Т параметрами и динамикой теплоносителя. Гидротермальные глины Паужетского месторождения обогащены Hg только на приповерхностном сульфидном геохимическом барьере, основная толща глин обеднена ртутью. Паужетская гидротермально-магматическая система в настоящее время переживает регрессивный этап [Структура..., 1993]. Таким образом, Hg, привнесенная в чехол гидротермальных глин на высокодинамичном прогрессивном этапе, с течением времени при охлаждении гидротермальной системы выносится не только в целом из недр системы, но и отгоняется в пределах толщи гидротермальных глин от ее подошвы к поверхности, что позволяет говорить об определенной цикличности в миграции ртути в гидротермально-магматической системе.

В свете изложенного, представляется следующая концептуальная геолого-геохимическая модель транспорта (геохимического цикла) ртути в структуре гидротермально-магматической системы. Hg транспортируется из нижних высокотемпературных горизонтов системы в составе гидротермальных растворов и перегретой паро-газовой смеси. Hg экстрагируется также из вмещающих гидротермально-метасоматических пород за счет циркуляции трещинно-поровых гидротермальных растворов и постепенно (?) отгоняется из недр гидротермально-магматических систем в зону гипергенеза. Зона гипергенеза на прогрессивном этапе развития высокотемпературных гидротермальных систем служит эффективным геохимическим барьером ртути. Здесь происходит накопление Hg в течение прогрессивного («кошелевского») и, вероятно, экстремального («мутновского») этапов. При остывании системы Hg отгоняется из ее недр и из нижних слоев приповерхностной толщи гидротермальных глин – вплоть до фоновых значений («паужетский» этап). Происходит «вымывание» Hg из глин, кремнистых и др. осадков и транспорт ее за пределы термоаномалий глубинными, смешанными и метеорными водами. Далее, определенная часть ртути поступает с инфильтрационными водами в недра гидротермальной системы. Образуется конвективная саморегулирующаяся система, в которой Hg служит элементом-индикатором температуры, динамики, физико-химических свойств теплоносителя и относительного возраста (зрелости) гидротермально-магматической системы, геотермального месторождения и термальных полей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-05-00009а, № 12-05-31210 (мол_а)) и Президиума ДВО РАН (проекты 12-I-П27-05, 12-III-A-08-174, 12- III-B-08-172).

Литература

Леонова Л.Л. Геохимия четвертичных и современных вулканических пород Курильских островов и Камчатки // Геохимия. 1979. № 2. С. 179-197.

Нуждаев А.А., Рычагов С.Н., Степанов И.И. Ртуть как индикатор температурных и геохимических барьеров в современных рудообразующих гидротермально-магматических системах // Вулканизм и геодинамика: Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2009. Т. 2. С. 781-785.

Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. – М.: Наука, 1986. – 232 с.

Рычагов С.Н. Эволюция гидротермально-магматических систем островных дуг // Автореф. дис. докт. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 2003. – 50 с.

Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Поведение ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений (Южная Камчатка) // Геохимия. 2009. № 5. С. 533-542.

Рычагов С.Н., Степанов И.И. Гидротермальная система вулкана Баранского, о-в Итуруп: особенности поведения ртути в недрах // Вулканология и сейсмология. 1994. № 2. С. 41-52.

Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. – М.: Наука, 1972. – 336с.

Структура гидротермальной системы. – М.: Наука, 1993. – 298 с.

Сугробов В.М. Геотермальные ресурсы Камчатки, классификация и прогнозная оценка // Изучение и использование геотермальных ресурсов в вулканических областях. – М.: Наука, 1979. С. 26-35.

Трухин Ю.П., Степанов И.И., Шувалов Р.А. Ртуть в современном гидротермальном процессе. – М.: Наука, 1986. – 199 с.

СОСТАВ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД МАССИВА МЕДЕК (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

**Симонов¹ В.А., Мехоношин^{2,3} А.С., Колотилина^{2,3} Т.Б., Бенедюк² Ю.П.,
Ступаков¹ С.И.**

¹Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: simonov@uigm.nsc.ru

²Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: mekhonos@igc.irk.ru

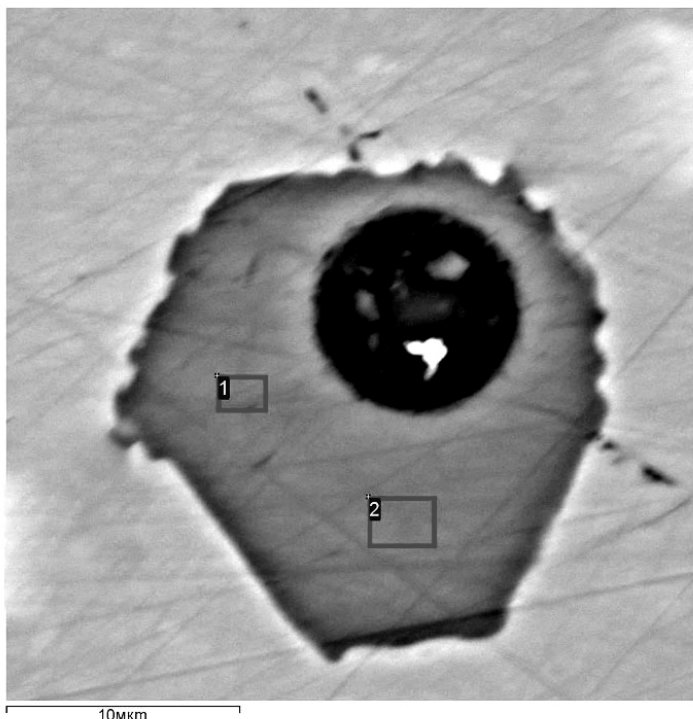
³НИУ ИргТУ, г. Иркутск

Доказательство магматогенного происхождения ультрабазитов позволяет рассмотреть закономерности распределения благородных металлов в расплавах, опираясь на имеющиеся экспериментальные данные. Как показали предыдущие исследования базит-ультрабазитовых массивов Сибири и Урала, перспективным путем получения прямой информации о генетических процессах является анализ расплавных включений в хромшпинелидах [Симонов и др., 2008, 2011]. Особый интерес представляют результаты исследования расплавных включений в хромшпинелидах из платиноносных массивов, свидетельствующие об активном участии ультраосновных (пикритовых) щелочных магматических систем в процессе формирования ультрабазитов [Симонов и др., 2011].

Нами изучены расплавные включения в хромшпинелидах массива Медек (Восточный Саян), вмещающего платиноидно-медно-никелевое месторождение [Мехоношин, Колотилина, 2009]. Было установлено, что по внешним признакам и довольно устойчивому многофазному содержанию данных включений, они не являются случайным скоплением кристалликов, а представляют собой раскристаллизованные микропорции расплавов, захваченные растущим хромитом.

Судя по облику вскрытых прогретых включений, их первичное многофазное содержимое было расплавлено и в закаленных включениях наблюдалось преимущественно

стекло и округлый газовый пузырек, сферическая форма которого свидетельствует о его формировании в равновесной системе газ–жидкость (расплав) (рисунок). Стекла двухфазовых первичных расплавных включений вполне вероятно могут представлять реальные расплавы, формирующие магматические системы, при участии которых росли изученные хромшпинелиды.



С помощью сканирующего электронного микроскопа было выяснено, что стекло по своему составу близко к относительно низкотитанистым и низкокалиевым пикробазальтовым расплавам (SiO_2 45.2 мас.%, TiO_2 0.8 мас.%, Al_2O_3 13.4 мас.%, FeO 10.4 мас.%, MgO 11.0 мас.%, CaO 16.1 мас.%, Na_2O 1.3 мас.%, K_2O 0.3 мас.%). По большинству основных петрохимических компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O) они соответствуют данным по стеклам одной из групп

Рис. Двухфазные расплавные включения второго типа после высокотемпературных экспериментов и закалки. Сканирующий микроскоп. Отмечены участки анализов.

расплавных включений в хромитах из Кондерского платиноносного массива [Симонов и др., 2011], отличаясь существенно более низкими содержаниями калия, и обладает нормальной щелочностью. По этим характеристикам на диаграммах $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ они совпадают со значительной частью данных для расплавных включений в хромшпинелидах из базит-ультрабазитовых пород Срединно-Атлантического хребта и Карашатского массива (офиолиты Южной Тувы).

На диаграмме $\text{CaO}-\text{MgO}$, показывающей реальную и расчетную эволюцию составов пород, включения в хромитах трассируют путь последовательной внутрикамерной кристаллизации расплавов, характеризуя процессы дифференциации в магматической камере.

По соотношению Al_2O_3 и FeO/MgO рассмотренные включения располагаются рядом с трендом оливиновых кумулятов, ассоциируя с данными по низкожелезистым включениям, содержащим расплавы, ответственные за формирование базит-ультрабазитовых интрузивных комплексов из современной океанической коры, офиолитов и платиноносных массивов.

Моделирование с помощью программы PETROLOG [Danyushevsky, Plechov, 2011] позволило получить информацию о температурах формирования верлитов. Расчеты параметров кристаллизации проводились на основе составов стекол расплавных включений с максимальными содержаниями MgO (около 11.5-13.4 мас.%) при давлениях 4 кбар. Как было показано выше, значительные размеры газовых пузырьков по отношению к объему включений говорят о существенном содержании летучих компонентов в магматических системах. В связи с этим в расчетные системы было добавлено некоторое количество воды (до 0.5 мас.%). Было выяснено, что оливины кристаллизовались в интервале температур от 1275 до 1240°C, хромшпинелиды формировались при 1260-1240°C, а кристаллизация клинопироксенов происходила в диапазоне температур 1235-1220°C.

Таким образом, исследования стекол фактически гомогенизированных (после опытов двухфазных – гомогенное стекло и газовый пузырек) расплавных включений показали, что кристаллизация хромшпинелидов из верлитов массива Медек могла происходить из пикробазальтовых расплавов нормальной щелочности.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН - ОНЗ 2.1.

Литература

Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б. Сульфидное платиноидно-медно-никелевое оруденение массивов Гутаро-Удинской металлогенической зоны (юг Сибири) // Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения. Екатеринбург. 2009. Т.2. С. 49-51.

Симонов В.А., Шарков Е.В., Ковязин С.В., Бортников Н.С. Расплавные включения в хромшпинелидах из Fe-Ti интрузивных комплексов Центральной Атлантики: ключ к познанию физико-химических параметров гидротермально-магматических систем медленно-спрединговых океанических хребтов // Доклады Академии наук. 2008. Т. 418. № 5. С. 679-682.

Симонов В.А., Приходько В.С., Ковязин С.В. Условия формирования платиноносных ультраосновных массивов Юго-Востока Сибирской платформы // Петрология. 2011. Т. 19. № 6. С. 579-598.

Danyushevsky L., Plechov P. Petrolog. 2011. V. 3.1.1.2. <http://petrolog.web.ru>

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ U-V-БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНОГО ОРУДЕНЕНИЯ ОНЕЖСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

Соколов С.В., Макарова Ю.В.

Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского, г. Санкт-Петербург, e-mail: Sergey_Sokolov@vsegei.ru, Yuliya_Makarova@vsegei.ru

Рудно-метасоматическая формация, проявленная на месторождениях Онежского рудного района, по геолого-структурным, минералого-геохимическим и возрастным характеристикам относится к формации щелочных метасоматитов зон глубинных разломов [Леденева, Пакульнис, 1997]. Рудообразующий гидротермально-метасоматический процесс в районе протекал в четыре стадии с последовательным образованием дорудных натровых метасоматитов, предрудных калиевых метасоматитов с хром-ванадиевой специализацией, рудных жил с телескопированными ассоциациями: гематит-кварц-доломит-слюдистой с сульфидами, урановорудной и сульфо-селенидной с благородными металлами и пострудной кварц-карбонат-флюоритовой.

Многостадийность образования гидротермально-метасоматической системы, широко проявленные явления телескопирования в пространстве рудных образований различных стадий определили большое разнообразие геохимической специализации продуктивных минеральных ассоциаций и, соответственно, природных типов онежских руд, а также наличие сложных взаимопереходов между отдельными типами. В этой связи геохимическая типизация рудной минерализации месторождений Онежского рудного района возможна только на количественной основе с использованием характеристик химического состава и количественных соотношений содержаний главных и типоморфных компонентов руд.

Для изучения химического состава комплексного U-V-благороднометалльного оруденения Онежского рудного района были отобраны дубликаты 174 проб из керна скважин

месторождений Космозерское, Средняя и Верхняя Падма. Пробы были проанализированы в Центральной лаборатории ФГУП ВСЕГЕИ количественными методами – масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) на MgO, K₂O, TiO₂, V, Cr, MnO, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, W, Pb, Bi, U, Re и атомно-абсорбционным анализом на Au, Pt, Pd. Для каждой пробы определялись кларки концентрации (КК) вышеуказанных элементов, далее строились ранжированные геохимические ряды по значениям КК и рассчитывались геохимические коэффициенты – индикаторы различных типов минерализации. В качестве таких коэффициентов использовались следующие: U/V, Cu+Pb+Zn+Bi+Mo (ΣS), Cr/V.

По уран-ванадиевому отношению (в КК) минерализация в районе разделилась на два типа: уран-ванадиевую (U/V > 2) и собственно ванадиевую (U/V < 2). По коэффициенту сульфидности (ΣS), как суммы КК сульфидообразующих элементов, по классификации Н.В. Петровской выделяются три группы: $\Sigma S < 20$ – убогосульфидные, $\Sigma S = 20-200$ – малосульфидные и $\Sigma S > 200$ – сульфидные руды. Критические значения для обозначенных выше групп по сульфидности оценены на основе изучения распределения значений коэффициента ΣS по его интервалам с построением соответствующей гистограммы [Соколов, 1998]. Как видно из рисунка, гистограмма этого коэффициента имеет полимодальный облик, где минимумы значений ΣS являются граничными между выделенными группами сульфидности руд (20, 200).

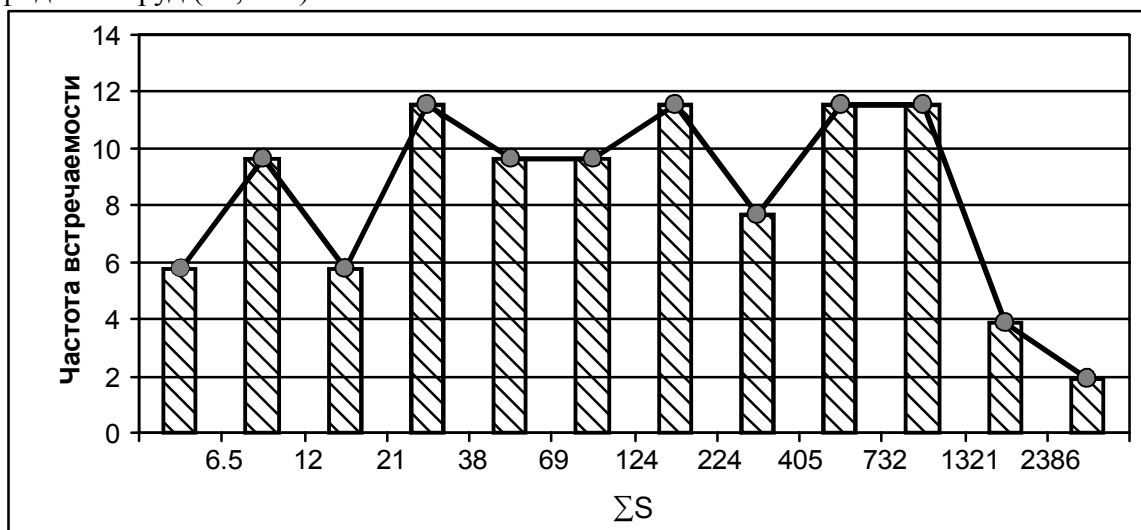


Рис. Распределение значений коэффициента сульфидности Cu+Pb+Zn+Bi+Mo (ΣS)

По этим данным с использованием ранжированных геохимических рядов химических элементов и вышеуказанных геохимических коэффициентов выделены 7 однородных по составу геохимических выборок и соответствующих им геохимических типов – геохимических эквивалентов минеральных ассоциаций (подтипов минерализации) (таблица). Эти подтипы минерализации объединены в 3 типа: **уран-ванадиевый**, собственно **ванадиевый** с подчиненным значением урана и **сульфидный** с невысокими содержаниями как урана, так и ванадия.

1. Уран-ванадиевый тип минерализации характеризуется высокими содержаниями как урана, так и ванадия, их отношением больше 1, повышенными содержаниями висмута и серебра, а также свинца, переменными содержаниями благородных и сульфидообразующих элементов. По уровню содержаний и составу последних выделяются три подтипа уран-ванадиевой минерализации.

Уран-ванадиевый малосульфидный подтип минерализации в карбонат-кварц-альбитовых, слюдисто-альбитовых метасоматитах (уран-ванадиевый геохимический тип). Подтип характеризуется невысокими содержаниями сульфидообразующих элементов и значениями ΣS , соответствующими мало- и убогосульфидной минерализации. Среди этих

элементов повышенными содержаниями характеризуются висмут, свинец и никель при субфоновых – меди и молибдена.

Уран-ванадий-благороднометалльный сульфидный подтип минерализации в кварц-роскоэлитовых метасоматитах с карбонат-настуран-роскоэлитовыми прожилками (уран-ванадий-благороднометалльно-полиметаллический геохимический тип). Эта минерализация характеризуется совместным накоплением урана, ванадия, палладия, свинца, висмута и хрома с переменным количеством золота. Типоморфными элементами, отличающимися в рассматриваемом типе эту минерализацию от других, являются высокие, вплоть до промышленных, содержания палладия и золота. Сумма кларков концентрации сульфидообразующих элементов $Cu+Pb+Zn+Bi+Mo$ наиболее высока и соответствует сульфидной минерализации. Эта комплексная минерализация в Онежском рудном районе является наиболее продуктивной и промышленно значимой.

Медно-урановый сульфидный подтип минерализации в карбонатных прожилках с сульфидами (медно-молибден-урановый геохимический тип). Для этой минерализации в отличие от двух предыдущих типов характерны резко повышенные содержания меди, относительно невысокие урана и ванадия, переменные, но в целом высокие – молибдена, а также высокие марганца и кальция.

2. Ванадиевый тип минерализации характеризуется высокими содержаниями ванадия, повышенными урана, их отношением меньше 1, в переменных повышенных содержаниях отмечаются хром, цинк, висмут, медь и серебро. По уровню содержаний и составу последних выделяются три подтипа ванадиевой минерализации.

Ванадиевый сульфидный подтип минерализации в кварц-слюдистых метасоматитах с сульфидами (ванадий-полиметаллический геохимический тип). Для этого типа характерны, в первую очередь, высокие коэффициенты концентрации ванадия, меди и цинка, а также повышенные – висмута, серебра, в меньшей степени, хрома, свинца и никеля. Сумма кларков концентрации сульфидообразующих элементов (среднегеометрическое – 240) соответствует сульфидной минерализации.

Ванадиевый убогосульфидный подтип минерализации в слудистых метасоматитах (ванадиевый геохимический тип). Эта минерализация характеризуется близким к выше рассмотренному подтипу уровнем концентрации ванадия и значениями уран-ванадиевого отношения, но отличается крайне низкими значениями коэффициента сульфидности (среднегеометрическое – 12). Фактически этот тип является убогосульфидным аналогом предыдущего типа.

Хром-ванадиевый малосульфидный подтип минерализации в хром-фенгит-роскоэлитовых калиевых метасоматитах (хром-ванадиевый геохимический тип). Для этого подтипа характерны, в первую очередь, высокие коэффициенты концентрации хрома и ванадия, их отношение больше 2, а также повышенные содержания в сравнении с другими типами калия, железа и титана.

3. Сульфидный тип медный подтип минерализации в альбит-карбонат-кварцевых метасоматитах с сульфидами характеризуется высокими концентрациями меди при слабоповышенных содержаниях урана и ванадия. Типоморфными элементами этой минерализации являются медь, кальций и марганец.

Таким образом, по результатам изучения геохимической специализации рудных объектов в Онежском рудном районе выделены ассоциации химических элементов, соответствующие им геохимические и минеральные типы рудной минерализации. Эта информация будет являться ключевой при изучении природы геохимических аномалий, выделенных при планируемых геохимических работах по вторичным наложенным ореолам и потокам рассеяния на Заонежской площади.

Таблица

Геохимическая типизация U-V-благороднометалльного оруденения Онежского рудного района

Минерализация		Рудоносные образования	Геохимический тип	Типоморфные элементы	Ранжированный ряд элементов (КК≥1)	Индикаторные значения коэффициентов (в знаменателе – среднегеометрическое)		
Тип	Подтип минерализации					U/V	ΣS*	Cr/V
						Уран-ванадиевый	Уран-ванадиевый, малосульфидный	Карбонат-кварц-альбитовые, слюдисто-альбитовые метасоматиты
Уран-ванадий-благороднометалльный сульфидный	Кварц-роскоэлитовые метасоматиты с карбонат-настуран-роскоэлитовыми прожилками	U-V-Pd-Au-Pm	U, V, Pd, Au, Ag, Pb, Bi, Cr	$\frac{U}{3156}$ $\frac{Ag}{536}$ $\frac{Pd}{390}$ $\frac{V}{327}$ $\frac{Bi}{251}$ $\frac{Pb}{174}$ $\frac{Au}{95}$ $\frac{Cr}{54}$ $\frac{Cu}{15}$ $\frac{Mo}{10}$ $\frac{S}{9.3}$ $\frac{Zn}{8.8}$ $\frac{Ni}{7.2}$ $\frac{Pt}{6.6}$ $\frac{Sb}{2.6}$ $\frac{Re}{2.4}$ $\frac{Co}{2.1}$ $\frac{Ca}{2.1}$ $\frac{Ti}{1.1}$ $\frac{Fe}{1.0}$	$\frac{1-2000}{10}$		$\frac{400-3800}{460}$	$\frac{<2}{0.2}$
Медно-урановый сульфидный	Карбонатные прожилки с сульфидами	Cu-Mo-U	Cu, U, Mo(Ca, Mn, Ag, V, Bi)	$\frac{Cu}{443}$ $\frac{U}{345}$ $\frac{Ag}{42}$ $\frac{V}{37}$ $\frac{Bi}{14}$ $\frac{S}{9.8}$ $\frac{Mo}{8.9}$ $\frac{Ca}{8.9}$ $\frac{Mn}{7.4}$ $\frac{Pb}{6.4}$ $\frac{Au}{5.1}$ $\frac{Co}{2.7}$ $\frac{Cr}{2.1}$ $\frac{Zn}{2.0}$ $\frac{Ni}{1.8}$ $\frac{Pd}{1.2}$ $\frac{Pt}{1.0}$	$\frac{2-50}{9.1}$		$\frac{120-2500}{475}$	$\frac{<2}{0.06}$
Ванадиевый	Ванадиевый, сульфидный	Кварц-слюдистые метасоматиты с сульфидами	V-Pm	V, Cu, Zn (Bi, Ag)	$\frac{V}{479}$ $\frac{Cu}{124}$ $\frac{Zn}{68}$ $\frac{Bi}{35}$ $\frac{U}{29}$ $\frac{Ag}{28}$ $\frac{Cr}{10}$ $\frac{Pb}{10}$ $\frac{Ni}{8.9}$ $\frac{Au}{7.3}$ $\frac{Pd}{7.1}$ $\frac{S}{3.3}$ $\frac{Co}{2.3}$ $\frac{Mo}{1.4}$ $\frac{Ti}{1.1}$ $\frac{Pt}{1.0}$	$\frac{0.01-0.5}{0.1}$	$\frac{200-1000}{240}$	$\frac{<2}{0.02}$
	Ванадиевый, убогосульфидный	Слюдистые метасоматиты	V	V(U, Cr)	$\frac{V}{345}$ $\frac{U}{22}$ $\frac{Cr}{12}$ $\frac{Cu}{4.0}$ $\frac{Ag}{3.7}$ $\frac{Zn}{3.1}$ $\frac{Bi}{2.9}$ $\frac{Ni}{2.8}$ $\frac{Ca}{1.7}$ $\frac{Pb}{1.7}$ $\frac{Co}{1.3}$ $\frac{Pd}{1.2}$ $\frac{S}{1.2}$ $\frac{Pt}{1.0}$	$\frac{0.01-1}{0.1}$	$\frac{4-100}{12}$	$\frac{<2}{0.04}$
	Хром-ванадиевый, малосульфидный	Хром-фенгит-роскоэлитовые калиевые метасоматиты	Cr-V	Cr, V(K, Fe, U, Ti)	$\frac{Cr}{2884}$ $\frac{V}{422}$ $\frac{U}{120}$ $\frac{Zn}{14}$ $\frac{Pd}{13}$ $\frac{Bi}{13}$ $\frac{Ni}{6.7}$ $\frac{Co}{4.1}$ $\frac{Ag}{3.4}$ $\frac{Pb}{3.3}$ $\frac{Cu}{2.1}$ $\frac{Sb}{1.8}$ $\frac{Ti}{1.8}$ $\frac{Au}{1.6}$ $\frac{Fe}{1.4}$ $\frac{K}{1.4}$ $\frac{Pt}{1.0}$	$\frac{0.04-2}{0.3}$	$\frac{10-534}{33}$	$\frac{2-30}{7}$
Сульфидный	Медный, малосульфидный - сульфидный	Альбит-карбонат-кварцевые метасоматиты с сульфидами	Cu	Cu(Ca, Mg)	$\frac{Cu}{207}$ $\frac{S}{23}$ $\frac{Ca}{7.2}$ $\frac{V}{3.7}$ $\frac{Mn}{2.9}$ $\frac{Bi}{2.8}$ $\frac{Ag}{2.8}$ $\frac{Zn}{2.1}$ $\frac{Cr}{2.1}$ $\frac{U}{1.7}$ $\frac{Ni}{1.7}$ $\frac{Co}{1.4}$ $\frac{Mo}{1.3}$ $\frac{Ba}{1.1}$ $\frac{Au}{1.0}$ $\frac{Pt}{1.0}$ $\frac{Pd}{1.0}$	не рассчитывалось	$\frac{5-800}{214}$	$\frac{<2}{0.6}$

* ΣS – сумма кларков концентраций сульфидообразующих элементов Cu, Pb, Zn, Bi, Mo.

Литература

Леденева Н.В., Пакульнис Г.В. Минералогия и условия образования уран-ванадиевых месторождений Онежской впадины // Геология рудных месторождений. 1997. Т. 39, № 3. С. 258-268.

Соколов С.В. Структуры аномальных геохимических полей и прогноз оруденения. – СПб.: Наука, 1998. – 154 с.

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ (БОБРУЙСКАЯ КОЛЬЦЕВАЯ СТРУКТУРА, РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ)

Солодилова¹ В.В., Завадич¹ Н.С., Левицкий² В. И., Павлова² Л. А.

¹Белорусский научно-исследовательский геологоразведочный институт, г. Минск,
e-mail: solodilova.vera2011@yandex.by

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: vlevit@jgc.irk.ru

Бобруйская кольцевая структура (Республика Беларусь) является неосвященным примером рудно-магматических систем с редчайшими минералами, включающими ряд самородных элементов и интерметаллических соединений [Солодилова и др., 2012], которые традиционно рассматриваются как индикаторы восстановительного режима петрогенезиса и рудообразования.

Геология. Структура расположена в центральной части нижнепротерозойского Осницко-Микашевичского вулcano-плутонического пояса [Аксаментова, 2003] и вскрыта несколькими скважинами, пробуренными по ее внешнему контуру. В ее геологическом строении участвуют интрузивные тела габбро-долеритовой и субвулканические риодацит-риолитовой формаций, внедрение которых связано с формированием кольцевых и радиальных разломов. Фундаментом служат гранитоиды микашевичского комплекса. Депрессии, возникшие при остывании и обрушении кратерной зоны, выполнены кварцито-песчаниками и кварцитами платформенного чехла. Риодацит-риолитовая формация вулканитов тесно ассоциирует в пространстве и во времени с габбро-долеритовой, участвуя в строении кольцевой структуры, что позволяет рассматривать эти формации единой бимодальной ассоциацией магматитов, характерных для завершающих этапов развития магматических областей.

Петрографические характеристики. Вулканиты кислого состава, участвующие в строении кольцевой структуры, относятся к лучковской свите нижнего рифея и являются сохранившимися фрагментами квазиплатформенного структурного этажа [Махнач и др., 2001]. Для них характерны порфиновые структуры с крупными фенокристаллами кварца и полевых шпатов, реже и меньшего размера – амфиболов и пироксенов. Породы из разных скважин, а также из отдельных интервалов одной скважины, различаются по количеству, размеру и минеральному составу вкрапленников при близком петрохимическом составе. Выделяются разновидности с мелкозернистой, хорошо раскристаллизованной основной массой, содержащие, кроме вкрапленников, их гломеропорфиновые сростки. Чаше наблюдаются вулканиты с признаками менее глубинных образований, для которых характерна фельзитовая основная масса, порфирокласты кварца и плагиоклаза, флюидальная текстура. В ослабленных тектонических зонах вулканиты подверглись метасоматическим преобразованиям, проявленным, главным образом, в развитии серицит- и эпидотсодержащих метасоматитов с амфиболами, вторичным биотитом, гранатом, хлоритом, мусковитом, карбонатом, флюоритом. Именно к этим измененным вулканитам приурочена минерализация с самородными элементами и интерметаллическими соединениями.

Геохимические особенности. Вулканиды варьируют по кремнекислотности от риодацитов до риолитов, а по щелочности приближаются к субщелочным разновидностям при доминировании калия над натрием. Они имеют высокую железистость ($F_{\text{общ}} \sim 80\%$) при преобладании окисного железа над закисным. Риодацитовые и трахириодацитовые порфиры содержат повышенные относительно кларков кислых пород [Виноградов, 1962] концентрации (г/т) Ba (до 2000), Sr (до 1000), Nb (до 40), Cr (200), Ni (30), Cu (до 70), Pb (до 5000), Ag (0.64), Pt (0.04), Zn (до 160), В (до 58) и пониженные – Ti, Y, Yb, Be. В субщелочных разновидностях вулканидов фиксируются повышенные количества Ce, La, Nd. Породы риодацит-риолитовой формации вулканидов тесно ассоциирующие в пространстве и во времени с габбро-долеритовой, в обоих случаях характеризуются повышенной железистостью и щелочнометалльностью, близкими повышенными концентрациями элементов группы железа, халькофильных, подтверждая тем самым их формирование из одного источника.

Минералогические особенности. В породах кольцевой структуры выделяются минералы вулканидов риолит-риодацитовой формации и минералы наложенных на них метасоматических ассоциаций – в основном алюмосиликаты, а также окислы, гидроокислы, самородные элементы и интерметаллические соединения. Одной из морфологических особенностей минералов, прежде всего железистых, является то, что во многих случаях в одних и тех же выделениях фиксируются переходы от ранних исходных минералов вулканидов до явно поздних более низкотемпературных минеральных видов. Поэтому иногда довольно трудно конкретно их отнести или к минералам вулканидов, или к новообразованиям.

Породообразующие минералы вулканидов представлены кварцем, плагиоклазом, микроклином, высокотитанистым и высокомагнезиальным биотитом, щелочными амфиболами с очень высокими содержаниями K_2O (1.3-2.7%), пироксенами. Последние относятся к очень редко встречаемому ряду фассаит – эгирин-диопсид – эгирин-геденбергит – омфацит. Для него характерны пониженные содержания (%) SiO_2 (40.02-46.0), CaO (9.82-11.36) и повышенные – Al_2O_3 (7.76 -12.85), Na_2O (0.98-2.99) и K_2O (0.6-1.62) при проявлении схемы изоморфизма $Ca(Mg,Fe)-NaK(Fe^{3+})$ [Минералы, 1981, с. 391]. Пироксены такого состава известны в щелочных интрузивных породах, но встречаются в игнимбритах и миаскитовых трахитах, т.е. породах, имеющих глубинный и явно мантийный источник. Темноцветным минералам вулканидов присуща довольно высокая железистость – $f = 75-92$.

Акцессорные минералы вулканидов – сфен, рутил, апатит, циркон. Среди них велика доля железистых видов. Их состав колеблется как в разных типах пород, так и генерациях минералов, что отражает изменение температурных условий минералообразования. Ильменит обогащен MgO (0.55-2.4%) и CaO (0.4-2.01%). Магнетит представлен несколькими химическими разновидностями - близкими к стехиометрическому составу с низкими содержаниями практически всех элементов, за исключением Cr (0.09-0.22%), титаномagnetитами (TiO_2 – 5-9%; $MnO = 1.38\%$), алюмомagnetитами (1.42-4.3%) и хромagnetитами (19.3-30.1%) для которых характерны повышенные концентрации SiO_2 (3.04-10.3%) и пониженные TiO_2 (0.3-2.1%).

Минералы метасоматических пород представлены амфиболами актинолит-тремолитового ряда, низкотитанистым и высокожелезистым биотитом, гранатом спессартин-пироп-альмандинового ряда, графитом, хлоритом, серицитом (с переходами к мусковиту), эпидотом, карбонатами, флюоритом. Судя по набору минералов, они формировались в неравновесных условиях в широком интервале температур.

Наложенные (вторичные) метасоматические железорудные минералы – гематит, лепидокрокит, маггемит, иоцит (вюстит). Они являются как продуктами замещения минералов вулканидов (содержат их реликты), так и новообразованиями. Это подтверждает микрозондовое изучение. Установлено, что среди вновь возникших существуют как однородные выделения, так и варьирующие по составу обособления с реликтами ранних минералов, в основном магнетита. Вокруг его ядра обычно отмечаются маггемит,

лепидокрокит с повышенными содержаниями SiO_2 , иоцит с повышенными концентрациями SiO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO . При микрозондовом анализе наиболее часто фиксируются в одних зернах переходы от магнетита к иоциту, отражающие развитие последнего по первому. Кроме того, иоцит встречается в виде шарикоподобных округлых выделений серого и черного цветов с алмазным и жирным блеском. Он распространен довольно широко. Его размер достигает 0,2 мм.

Из сульфидных минералов доминируют пирит (обогащен $\text{Pb} - 0.09-0.2 \%$), пирротин, реже встречается галенит ($\text{Fe} = 0.19-5.51\%$, $\text{Cu} = 0.1-0.22\%$), халькопирит с высокими содержаниями Pb (3.21%) и совсем редко – бетехтениит $[(\text{Pb}_2(\text{Cu},\text{Fe})_{21}\text{S}_{15})]$. Последний иногда обогащен цинком (4.36%), а может совсем не содержать меди. Пирит отмечен во всех пробах, присутствуя в широко варьирующих количествах в виде ксеноморфных выделений и идиоморфных кристаллов. Пирротин встречается в пластинках и таблитчатых зернах.

В метасоматитах, обогащенных сульфидами, обнаружены близкие к изометричным выделения коричнево-черного цвета муассанита размером до 0.5 мм. Его присутствие подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Самородные металлы (Sn, Pb, Zn, Cu, Fe) и интерметаллические соединения (Cu_3Zn , SnPb , ZnCuSn , CuSn) сосредоточены в участках метасоматических преобразований вулканитов. Большая их часть присутствует в тонких пластинчатых и проволочковидных выделениях серебристого и красноватого цветов часто с сульфидами и муассанитом. Пластинки серебристого цвета, имеют размер не больше 1×0.3 мм, красноватого цвета – максимально 0.1×0.3 мм, проволочковидные – до 0.7×3 мм.

В пластинках серебристого цвета представлены самородные элементы почти монометаллических составов (%) – самородное олово ($\text{Sn} = 89.3-98.7$; $\text{Pb} = 0.5-10.65$, $\text{Zn} = 0-0.09$; $\text{Cu} = 0-0.46$), самородный свинец ($\text{Pb} = 95.83-98.59$; $\text{Sn} = 1.05-3.32$; $\text{Cu} = 0-0.52$); самородный цинк ($\text{Zn} = 94.65-98.99$; $\text{Pb} = 0-1.64$; $\text{Y} = 0-0.12$). В литературе известно изоморфное вхождение Pb (до 11 %) в самородное олово [Минералы, 1961].

В пластинках и проволочках красноватого цвета доминируют интерметаллические соединения Cu с Zn и Sn , встречается самородный Pb . Судя по макроскопическим определениям, в образцах присутствует и самородная медь, которая обычно не содержит изоморфных примесей элементов в больших количествах, но при микрозондовых исследованиях ее не обнаружили. Минералы из этих выделений содержат варьирующие количества Cu , Pb , Sn , Zn . Они представлены (%): интерметаллическими соединениями Cu_3Zn – «брасс» – природная латунь, жёлтая медь ($\text{Cu} = 76.38-83.89$, $\text{Zn} = 15.73-20.79$, $\text{Pb} = 0.11-0.14$, $\text{Ag} = 0-0.1$), самородным Pb ($\text{Pb} = 88.05$; $\text{Sn} = 11.01$); SnPb – отмечен в ряде электронных баз [<http://www.mindat.org>], но не идентифицирован как новый минерал ($\text{Sn} = 34.85$, $\text{Pb} = 60.34$); ZnCuSn – бронза ($\text{Zn} = 2.16$, $\text{Cu} = 38.49$, $\text{Sn} = 58.76$); CuSn – бронза ($\text{Cu} = 39.18$, $\text{Sn} = 60.35$, $\text{Pb} = 0.12$). Судя по парагенезисам минералов, в пробах возможно также присутствие самородного серебра.

Самородное железо (подтверждено рентгеноструктурными исследованиями) образует уплощенные сильномагнитные выделения, варьирующие по толщине, с обохренной поверхностью, с зазубренными краями зерен размером 0.2-1.5 мм. Оно приурочено к участкам широкого распространения железорудных минералов. Содержание изоморфных примесей элементов в самородном Fe ($\text{Fe} = 99.3-100.43\%$) крайне незначительно – $\text{Mn} = 0.21-0.41\%$, $\text{Cr} = 0.04-0.22\%$.

В изученном материале пока не удалось установить присутствие самородных элементов и интерметаллических соединений размером хотя бы в 0.1 мм. В них эти минералы имеют крайне малые размеры (8-45 мкм), установленные при микрозондовых исследованиях и по этим признакам могут быть отнесены к наноструктурам. Т.е. в макроскопически гомогенных пластинках серебристого и красноватого цветов проявляется гетерогенное строение, где каждая гомогенная минеральная фаза представлена наноразмерными кластерами минералов, содержащих в разных случаях и соотношениях Cu ,

Pb, Sn, Zn. В то же время в железорудных фазах присутствуют более крупные выделения самородного Fe.

Вещественная специфика Бобруйской кольцевой структуры обусловлена общими характеристиками пород габбро-долеритовой и субвулканической риодацит-риолитовой формаций и сформированных по ним метасоматических пород. Породам ранней группы присущи повышенная железистость и щелочнометалльность (при доминировании K над Na) пород, присутствие алюмосиликатных минералов – амфиболов, пироксенов, с высокими содержаниями K, Ti, Al, Cr, широкое развитие железорудных фаз, обогащенных Cr. Наложенные метасоматические ассоциации, развитые по вулканитам характеризуются необычайно большим, редко наблюдаемым в природе кругом минералов, формирование которых традиционно связывается с восстановительным флюидным режимом – муассанит, самородные элементы и интерметаллические соединения Cu, Pb, Sn, Zn в сульфидных образованиях и алюмосиликатных породах, иоцит, самородное железо в железорудных фазах. При этом совместное нахождение в одних зернах иоцита, маггемита и магнетита говорит о последовательном формировании минералов в одном процессе. В совокупности такой масштабный восстановительный режим указывает на принадлежность рудно-магматической системы как к мантийной по генетической природе, так и к восстановительной по флюидному режиму. При этом обращает на себя внимание тот факт, что самородные элементы и интерметаллические соединения Cu, Pb, Sn, Zn являются наноминералами и пока не установлены в макроскопически видимых выделениях. Хотя концентрации этих элементов в изученных вулканитах являются вышекларковыми, но в них не встречено аномально высоких содержаний, причиной которых мог бы быть их привнос из внешних источников. Возможно, восстановительные флюиды экстрагировали эти элементы из вулканитов, с последующим их переотложением в виде кластерных наноструктур самородных и интерметаллических минералов.

С формацией кислых вулканитов в областях фанерозойского континентального вулканизма парагенетически связаны малоглубинные гидротермальные месторождения касситерит-серебро-полиметаллической рудной формации. Основным рудоконтролирующим фактором при их формировании являются ослабленные тектонические зоны метасоматоза. На территории Бобруйской кольцевой структуры имеются признаки минерализации этого типа, представленные зонами серицитизации с повышенными концентрациями Pb, Bi, Sn и Ag, и полученные данные свидетельствуют о перспективности поисков рудной минерализации в её пределах, особенно в тектонически ослабленных зонах метасоматоза.

Изученная минерализация, установленная впервые, имеет важное практическое значение для выявления рудоносности этой и других подобных структур погруженного кристаллического фундамента на территории Республики Беларусь. Научная значимость для геохимии и минералогии также несомненна, ибо это уникальное проявление в мире редких по составу и количеству самородных элементов и интерметаллических соединений. Большая часть из них относится к наноминералам. Однозначным является и то, что Бобруйская кольцевая структура является уникальным объектом природы для познания флюидного режима глубинных зон Земли. Их исследование только начато, а приведенные данные являются предварительными.

Литература

Аксаментова Н.В. Риолит-гранитная вулкано-плутоническая ассоциация кристаллического фундамента Бобруйского погребенного выступа // Литосфера. 2003. № 1(18). С.144-146.

Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571

Махнач А.С., Веретенников Н.В., Шкуратов В.И. Стратиграфия и литология верхнего протерозоя // Геология Беларуси. 2001. Гл. 4. С. 76-87.

Солодилова В.В., Завадич Н.С., Левицкий В.И., Павлова Л.А.. Первые данные о самородных элементах и интерметаллических соединениях в кислых вулканитах Бобруйской кольцевой структуры // Доклады НАН Беларуси. 2012. Т.56. № 2. С. 110-115.

Минералы. – М.: Изд-во АН СССР. Т. 1. 1960. С. 58-60.

Минералы. – М.: Наука. Т. 3. 1981. Вып. 2. С. 391.

<http://www.mindat.org/chemsearch.php.Minerals>.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ – ОСНОВА ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОИСКОВ

Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Романов В.А.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: sam@igc.irk.ru

Геохимические методы поисков полезных ископаемых зародились и развивались на основе изучения первичных (эндогенных) и вторичных (экзогенных) ореолов. Использование первичных ореолов в поисковых целях основано на твердо установленных фактах существования во вмещающих рудные тела породах повышенных или пониженных содержаний рудных и сопутствующих элементов. Однако при изучении геохимических особенностей рудных районов объектом прикладных исследований являются не только околорудные породы (ореолы в узком смысле), а большие площади с аномалиями первоначально неясной природы и с неопределенными на оруденение перспективами. Поэтому при анализе условий распределения содержаний элементов в земной коре более целесообразно пользоваться термином «геохимическое поле», предложенным А.Е.Ферсманом [1940] и получившим широкую известность в связи с разработанной Л.В.Таусоном [1976; 1979; 1981; 1983] теорией геохимических полей.

В 95-тую годовщину со дня рождения Льва Владимировича Таусона мы, его ученики и последователи, на практике при исследовании многих рудных районов подтвердившие правомерность его теоретических разработок, считаем своим долгом акцентировать основные положения разработанной Львом Владимировичем теории геохимических полей.

Объединяя генетический и морфологический подходы к классификации геохимических аномалий, эта теория основана на том, что естественным состоянием элементов в земной коре является рассеяние (закон Кларка-Вернадского), тогда, как их концентрирование, – явление аномальное, обычно связанное с процессами скопления минерального вещества. **Под геохимическим полем (ГХП) понимается «геологически однородное горное пространство (имеются в виду геологически однородные образования – уточнение авторов тезисов), характеризующееся близкими физико-химическими условиями образования минеральных ассоциаций, имеющих сходные парагенезисы и уровни содержания химических элементов» [Таусон, 1983, стр.9].**

Среди геохимических полей, которые подразделяются на эндогенные и экзогенные, выделяются: геохимические поля рассеяния (ГПР), геохимические поля концентрирования (ГПК) и геохимические поля выноса (ГПВ). Под геохимическими полями рассеяния следует понимать участки земной коры, концентрация элементов в которых обусловлена законом Кларка-Вернадского. Они представляют интерес с точки зрения познания закономерностей распределения вещества в земной коре в целом. Геохимические поля концентрирования – участки земной коры, характеризующиеся аномальной концентрацией элемента или элементов, возникшей в результате эволюции рудно-магматической или другой природной системы. Именно ГПК имеют важное значение при установлении закономерностей размещения месторождений полезных ископаемых и для их поисков. Геохимические поля выноса характеризуют участки с аномально уменьшенными (относительно геохимических полей рассеяния) содержаниями элементов, образовавшиеся в результате выноса или перераспределения элементов. С геохимическими полями концентрирования они находятся

во взаимосвязи, образуя на рудоносных площадях единую систему, когда поля концентрирования одних элементов могут быть полями выноса других.

Эндогенные геохимические поля рассеяния по классификации Л.В. Таусона [1983] подразделяются на магматогенные, метаморфогенные и осадочно-метаморфогенного генезиса. При характеристике магматогенных ГПР следует учитывать геохимический тип магматических пород и морфологический тип магматических тел [Таусон, 1977]. В зависимости от типа магматических пород их геохимические поля могут содержать повышенные содержания ряда редких элементов, не связанные с рудообразованием.

Среди эндогенных геохимических полей следует различать связанные с магматическими очагами (магматогенные), с деятельностью интрателлурических эманаций (интрателлурические) и вадозо-термальных растворов (гидротермально-метаморфогенные).

В основу классификации магматогенных геохимических полей по [Таусон, 1983] заложен принцип стадийности процесса дегазации продуктивной интрузии. В зависимости от этого магматогенные ГХП подразделяются на три группы – магматического, пневматолитового и гидротермального этапов. Среди ГХП магматического и пневматолитового этапов можно выделить: 1) ГХП в апикальных частях интрузий, образованные в результате эманационного привноса рудных и редких элементов при становлении и кристаллизации интрузий; 2) ГХП, образующиеся при процессах ликвации магм; 3) эманационные ореолы интрузий во вмещающих породах; 4) минерализованные брекчированные зоны; 5) поля эманационного предрудного привноса в ослабленные проницаемые зоны; 6) зоны предрудных метасоматитов во вмещающих породах.

Изучение разнотипных геохимических полей [Таусон и др., 1985, 1987; Спиридонов и др., 2006, 2008 и мн. др.] свидетельствует о их полигенном характере и сопряженности с развитием рудно-магматических систем. Геохимические поля рудных узлов и рудных полей являются результатом поздне- и постмагматических процессов (они включают также ГХП вмещающих пород, в том числе и претерпевших изменения на дорудном этапе развития природной системы). Эти поля не всегда связаны непосредственно с рудообразованием, хотя на их фоне и нередко частично за счет их вещества в дальнейшем происходит формирование оруденения месторождений.

На рудных объектах геохимические поля концентрирования являются интегральным выражением привноса и перераспределения элементов на протяжении всех стадий процесса рудообразования (гидротермальный этап), соответствуя формированию рудных тел, предрудных и синрудных метасоматитов. По степени концентрирования геохимические поля подразделяются на три группы: ГХП слабого концентрирования (коэффициент контрастности – КК, нормированный по фону, до 10), среднего (КК 10-100) и интенсивного (КК >> 100). В случае относительно простого строения рудных объектов геохимические поля интенсивного концентрирования совпадают с контурами промышленных залежей и соответствуют рудным телам, поля среднего уровня отвечают их ореолам, а низкого – ореолам месторождений или рудных полей [Таусон, 1983]. На телескопированных месторождениях вокруг рудных тел зачастую фиксируются гетерогенные аномалии с уровнями концентрирования от 10 до 1000 раз выше фоновых, и указанные соответствия геохимических полей и ореолов не всегда соблюдаются.

К настоящему времени, наряду с другими научными исследованиями, широкое распространение получило геолого-геохимическое моделирование природных эндогенных систем. Переход от изучения ореолов рудных тел и месторождений по отдельным сечениям или опорным профилям к объемному изучению структуры эндогенного геохимического поля (геохимические поля рассеяния – ГПР, выноса – ГПВ и концентрирования – ГПК) рудных объектов и рудно-магматических систем (РМС) в целом позволяет выйти на качественно новый уровень обобщения фактического материала. Применение объемного анализа развития РМС дает возможность увязать закономерности, выявленные в структуре аномального геохимического поля, с наблюдаемыми природными явлениями (геолого-структурной позицией объекта, особенностями пространственного распределения

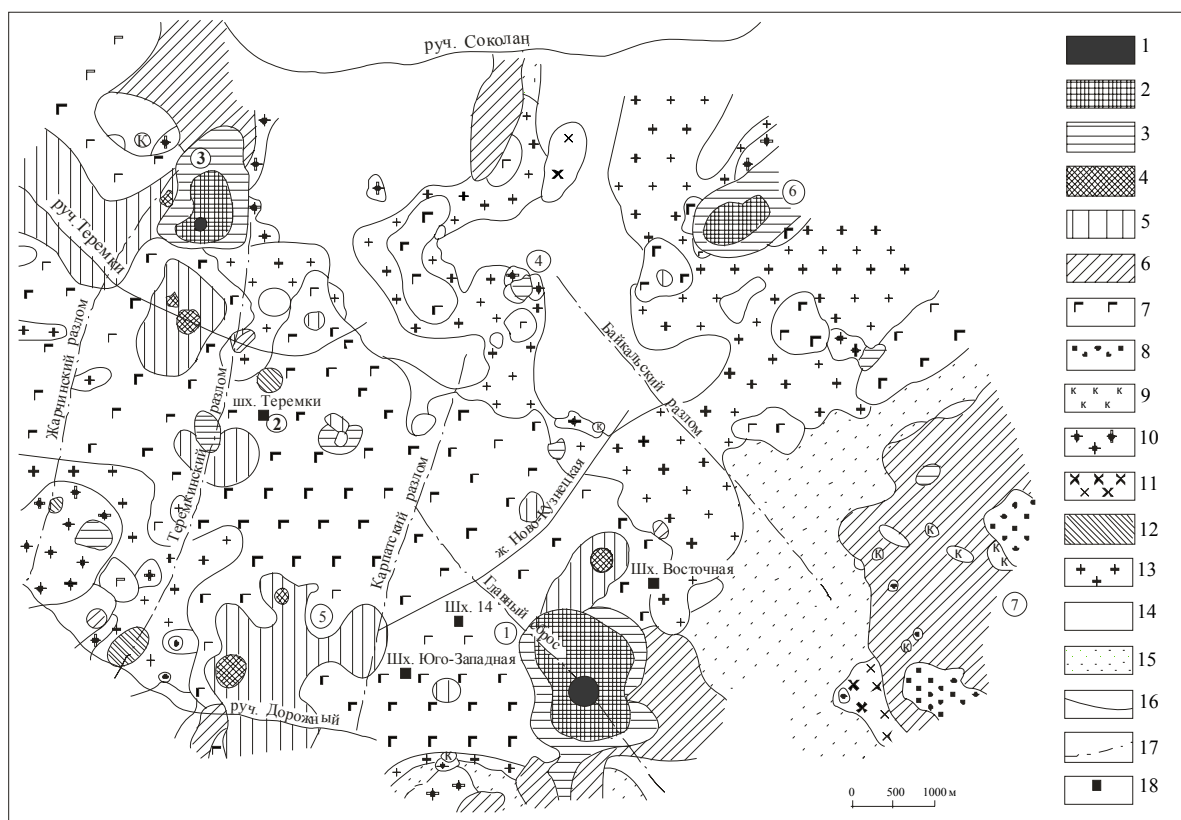


Рис. Геохимические поля Дарасунского золоторудного узла (в квадратных скобках коэффициент контрастности КК)

1-3 – геохимические поля и их КК над месторождениями и рудопроявлениями:

1 – Au[175] - Ag[21] - Cu[5] - Pb[1.5] - Mo[3] - (Sn, Li, Sc, Ce, Gd)[2] - Be[1.5] - Ba, Cr[4];

2 – Au[36] - (Ag, Pb, В, Mo, Ba)[2] - (Be, Cr)[5] - Gd[1.5]; **3** – Au[12] - (Ag, Cu, Pb, Ba, Sc)[2] - Hf[1.5];

4 – Cr[38] - Au[8] - Cu[4] - Sc[6] - Sr[3] - (Ba, Ce, La, Gd)[2] – ГХП ультраосновных пород кручининского комплекса (PZ₁);

5 – Cr[14] - Sc[9] - (Au, Cu)[4] - В[3] - (Ag, Gd, Ba, Sr)[2] – ГПК в габброидах кручининского комплекса;

6 – Au[4] - (Ag, В, Li)[3] - Pb[2] - Ce[1.5] – ГПК в гранитоидах крестовского комплекса;

7 – Cr[5] - Sc[4] - (Cu, Ba)[3] - (Au, В, Mo, Ce, La, Gd, Hf)[2] - Zn[1.5] – ГХП центрального тела слабогранитизированных габброидов кручининского комплекса, вмещающих Дарасунское и Теремкинское месторождения;

8-10 – локальные ГПК в гранитоидах:

8 – (Au, Ag)[3] - Pb[2] - (Mo, Ba)[1.5]; **9** – Au[3] - (Ag, Pb)[2]; **10** – Au[3] - (Ba, Ce)[2] - La[1.5];

11 – Sc[9] - Cr[8] - В[6] - (Ag, Cu, Sn)[4] - (Au, Mo, Ba)[2] - (Pb, Li)[1.5] – локальное ГПК в гранитизированных габброидах;

12 – Hf[8] - Gd[7] - (В, Ce, La)[6] - (Sn, Y, Yb)[5] - (Au, Mo)[4] - (Zn, Be, Nb)[3] - (Pb, Ba, Cr)[2] – ГХП лиственитов;

13 – Gd[3] - (Cu, Cr, Ba, Sc, Ce, La, Hf, Y, Yb)[2] - Sn[1.5] – ГХП гранитоидов крестовского комплекса (PZ₂);

14 – Ba[3] - Pb[2] - Ce[1.5] – ГХП гранитоидов олекминского комплекса (PZ₃ - MZ₁);

15 – Ba[3] - (В, Li)[2] - Sr[1.5] – ГХП гранитизированных габброидов;

16 – жилы; **17** – тектонические нарушения; **18** – шахты.

Месторождения и рудопроявления (номера в кружочках): **1**– Дарасунское, **2** – Теремкинское, **3** – Усть-Теремкинское, **4** – Соколанское; **5-7** – вновь выявленные аномалии.

минеральных парагенезисов и их зональным отложением, процессами площадного и околожильного метасоматоза и гидротермального изменения вмещающих пород и т.п.) и на этой основе разработать геохимические критерии поисков и оценки рудных объектов. Такой подход позволяет отойти от принятой оценки каждого ореольного обособления и дает возможность рассматривать эндогенное геохимическое поле как целостную дифференцированную в пространстве и времени систему со своими особенностями и закономерностями внутреннего строения.

Каждый геологический объект характеризуется свойственными ему геохимическими полями. При формировании РМС образуются ГХП разных иерархических уровней [Таусон и др., 1987]. Интенсивность ГХП последовательно возрастает на иерархической ступени «вмещающая порода – предрудный метасоматит – синрудный гидротермалит – рудное тело – рудный столб». В целом, на площадях рудных узлов и месторождений наблюдается пестрая картина геохимических полей рассеяния, выноса и концентрирования. Первые, как правило, характеризуют вмещающие породы, вторые и третьи могут иметь разную природу. Примером может служить карта геохимических полей Дарасунского золоторудного узла, построенная на основе результатов геохимического картирования по коренным породам в масштабе 1:25000 с привлечением геохимических съемок более крупных масштабов (1:10000, 1:2000, 1:1000) по участкам месторождений и рудопроявлений (рис.).

Общей особенностью рудных узлов является образование площадных полиэлементных ГХП вмещающих пород с повышенными содержаниями отдельных элементов, отражающих, с одной стороны, геохимическую специфику этих пород, с другой – влияние гидротермального рудного процесса. На фоне площадных четко выделяются ГХП месторождений и рудопроявлений, а также локальные аномалии той или иной группы элементов, соответствующие составу оруденения (как правило, с невысокими коэффициентами контрастности – КК) и имеющие концентрически-зональное строение. На месторождениях, наряду с ГПР вмещающих пород, выделяются ГХП предрудных метасоматитов слабого концентрирования ($КК \leq 10$), синрудных гидротермалитов ($КК = 10-100$) и рудных тел ($КК \gg 100$).

Полистадийный и телескопированный характер минерализации обуславливает многокомпонентный состав ГПК. При этом многокомпонентный состав геохимических полей отвечает составу разнообразной рудной минерализации объекта и примесям, содержащимся в рудных минералах.

Литература

Спиридонов А. М., Зорина Л. Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 291 с.

Спиридонов А. М., Романов В. А., Зорина Л. Д. Геохимические поля – основа геохимических методов поисков // Сборник Четвертого Международного совещания «Геохимия биосферы». – Новороссийск, 2008. С. 201-214.

Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М.: Наука, 1977. – 280 с.

Таусон Л. В. Магматогенные геохимические поля рассеяния и концентрирования // Геохимические методы поисков рудных месторождений. – Новосибирск: Наука, 1981. С. 30-37.

Таусон Л. В. Научные основы геохимических методов поисков глубокозалегающих месторождений // Methods of geochemical prospecting (MGP). – Praga, 1979. P. 17-20.

Таусон Л. В. Проблемы поисковой геохимии // Проблемы эндогенного рудообразования и металлогении. – Новосибирск: Наука, 1976. С. 229-238.

Таусон Л. В. Теория геохимических полей концентрирования и геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых // Проблемы прикладной геохимии. – Новосибирск: Наука, 1983. С. 5-18.

Таусон Л. В., Баумштейн В. И., Зорина Л. Д. Геохимические поля Быстринского рудного узла // Геология рудных месторождений. 1985. № 5. С. 34-44.

Таусон Л. В., Гундобин Г. М., Зорина Л. Д. Геохимические поля рудно-магматических систем. – Новосибирск: Наука, 1987. – 202 с.

Таусон Л. В., Петровская С. Г., Спиридонов А. М., Гнилуша В.А., Кочеткова Л.Ф. Закономерности размещения геохимических полей концентрирования в кольцевых структурах с латитовым магматизмом // Доклады АН СССР. 1985. Т. 282. № 3. С. 697-701.

Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. – М.: Изд-во АН СССР, 1940. – 446 с.

РУДОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ШИРОКИНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Стремецкая Е.О., Барабашева Е.Е.

Забайкальский государственный университет, г. Чита,

e-mail: barabasheva@mail.ru

Широкинское рудное поле расположено на юго-востоке Забайкальского края и по данным [Дудин и др., 1963; Кормилицын, Иванова, 1968] представляет собой грабен с внутренним блоковым строением. Размеры структуры достигают 11 км в длину и 3-4 км в ширину при общем северо-восточном простирании.

В строении грабена принимают участие породы трех структурных ярусов. Северо-западная часть грабена сложена прослоями углисто-глинистых и кремнисто-углисто-глинистых сланцев, кварцитов и карбонатов быстринской и алтачинской свит нижне-среднего кембрия, определяющих нижний структурный ярус, юго-восточная часть – конгломератами, песчаниками и алевролитами калганской и верхнегазимурской свит нижней-средней юры среднего структурного яруса, центральная часть грабена выполнена терригенными прослоями, туфами андезито-базальтов и андезитами шадоронской серии средне-позднеюрского возраста верхнего структурного яруса.

Самыми древними являются мраморизованные доломиты быстринской свиты нижнего кембрия, выходящие в виде тектонического блока среди нижнеюрских морских отложений. Карбонатные породы содержат перекристаллизованные остатки цианобактериальных матов (строматолиты, онколиты). Выше залегают углисто-глинистые сланцы, аркозовые песчаники и доломиты, местами содержащие перекристаллизованные онколиты алтачинской свиты среднего кембрия, имеющие тектонический контакт с осадочными и эффузивно-туфогенными отложениями юрского возраста.

Нижнеюрские отложения несогласно перекрывают палеозойские, имея в основании базальный горизонт конгломератов, в гальках которых встречены лейкократовые граниты, доломиты быстринской свиты, реже углисто-глинистые сланцы, содержащие многочисленные органические остатки флоры. Выше расположена пачка перемежаемости песчаников и углисто-глинистых алевролитов с многочисленными остатками флоры.

Наиболее широко на территории грабена распространены средне-верхнеюрские осадочные и вулканогенно-осадочные образования, перемежающиеся с эффузивами андезито-базальтового состава. Эффузивы значительно изменены процессами метасоматоза и наложенной гидротермальной деятельностью.

Магматические породы Широкинского рудного поля, кроме юрских стратифицированных эффузивов и субвулканических тел андезито-базальтов, представлены разнообразными приповерхностными и гипабиссальными дайками и штоками диоритовых порфиритов, гранодиоритов, лампрофиров и трахидолеритов раннепалеозойского газимурского комплекса, а также среднерифейскими габброидами Аргунской зоны. Последние представлены мощными пластовыми телами (до 20-40 км²) и дайками основного, реже ультраосновного состава.

В результате обильных разрывных нарушений поле имеет сложное блоковое строение. Практически все рудные тела приурочены к зонам дробления.

Наиболее распространенными рудными минералами являются галенит, сфалерит, пирит, блеклые руды, халькопирит, антимонит и самородное золото. Реже присутствуют арсенопирит, сидерит и гематит и др. Оруденение распределено неравномерно в виде линз, жил, прожилко-вкрапленной минерализации.

Практически не всех рудных проявления Широкинского рудного поля в составе вмещающих пород присутствует осадочно-метаморфическая матрица карбонатов, а рудные проявления приурочены к тектонически ослабленным зонам.

С точки зрения комплексного моделирования можно предположить, что конец протерозоя-начало фанерозоя, согласно расчетным временам попадания Солнечной системы в струйные потоки и спиральные рукава Галактики, явился этапом роста тектономагматической активности (рис.1), эпохой массового вымирания цианобактериальной и мягкотелой биоты и революционным всплеском скелетной органики (в табл. 1 приведены времена вымирания организмов по наблюдениям и данным расчета Дж. Сепкоски [Баренбаум, 2002]).

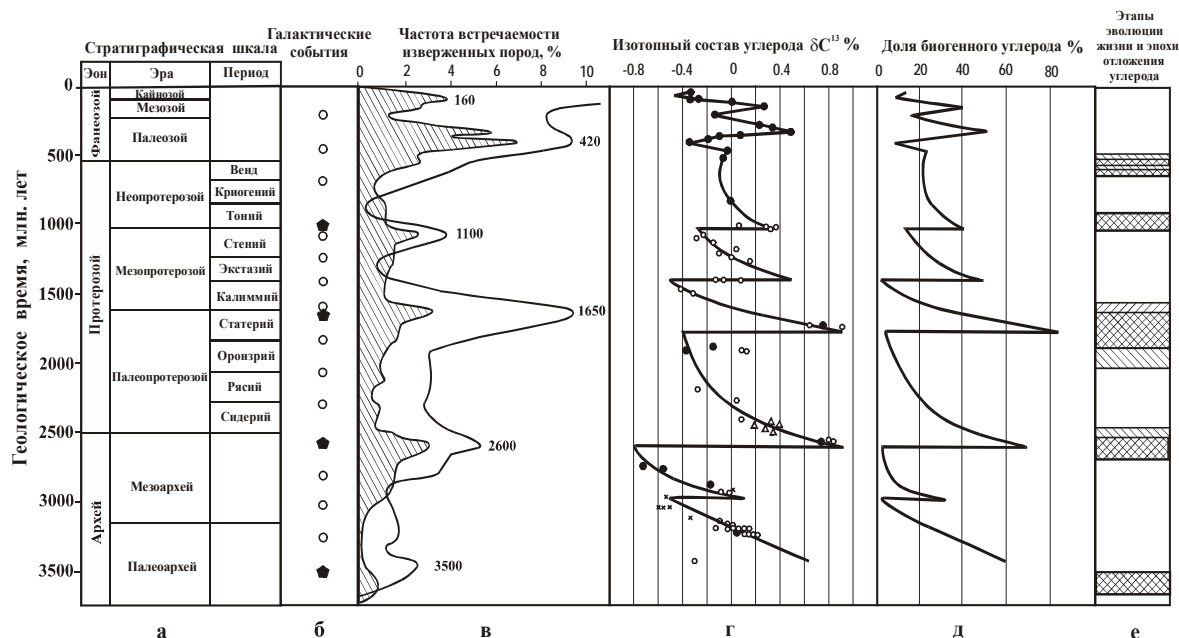


Рис. 1. Сопоставление времен важнейших событий в истории Земли по геологическим данным [Баренбаум, 2002]. а) международная стратиграфическая шкала докембрия и фанерозоя; б) моменты взаимодействия Солнечной системы со звездами (пятиугольники) и галактическими кометами (кружки); в) мегациклы процессов рудообразования (без штриховки) и тектономагматической активности (заштриховано); г) изменения изотопного состава углерода карбонатных пород; д) доля органического вещества в составе углерода осадочных пород; е) важнейшие этапы эволюции живых организмов и главные эпохи развития углеродсодержащих формаций.

Среднерифейский магматический очаг, расположенный на территории Аргунской зоны, явился основным источником гидротермальных потоков, приносящим рудное вещество на территорию всего Южного Приаргунья. Основными элементами, приносимыми флюидами, явились свинец, цинк, железо, медь, возможно золото, серебро и уран.

Присутствие метаморфизованных фаций, а также сернистых эманаций (повсеместная пиритизация) в карбонатных осадках матрицы может свидетельствовать о вулканизме в рифейско-раннепалеозойское время на территории Южного Приаргунья. Так как отложений, свидетельствующих о присутствии вулканизма на территории Широкинского бассейна в рифейско-раннепалеозойское время не обнаружено, предполагается наличие подводного вулканизма.

Далее происходило гипергирование магматических образований с участием бактериальной биоты и сопутствующий снос в существующие мелководные бассейны.

В результате спонтанных биологических процессов, таких, как реакции выветривания (в том числе гальмиролиза), цикличного диагенеза, сорбции и биосорбции, где основными участниками являлись микроорганизмы или продуцируемые ими не клеточные вещества, происходили биотические трансформации минералов в окислительно-восстановительных условиях.

В раннем палеозое отложения доломитов на территории Широкинского палеобассейна, включали многочисленные цианобактериальные или строматолитовые сообщества. В нижних карбонатных слоях анаэробной зоны Широкинского бассейна некоторые группы бактерий в цианобактериальных матах создавали различные геохимические барьеры (окислительно-восстановительные, щелочные, сероводородные), которые осаждали привносимые металлы. Сульфатредукция из гидротерм, поступавших в виде подводного вулканизма, обуславливала отложение сульфидов железа, свинца, цинка в виде пирита, халькопирита, галенита, сфалерита и др.

Таблица 1.

№	Стратиграфическое положение эпохи массового вымирания	Уровень вымирания	Геологический возраст границ веков по шкале.	Расчетное время, млн лет
1	Плиоцен	В	5.3-1.8	3
2	Олигоцен – миоцен	В	23.8	22
3	Ср.эоцен – приабонский век	В	37.0	43
4	Маастрихт – даний	МВ	65.0±0.1	67
5	Сеноман – турон	В	93.5±0.2	90
6	Баррем – апт	В	121.0±1.4	116
7	Киммеридж – титон	В	150.7±3.0	147
8	Плинсбах – тоар	В	189.6±4.1	183
9	Норий – рэт	МВ	209.6±4.1	213
10	Анизин – ладин	В	234.3±4.6	234
11	Татарский – грисбахский века	МВ	248.2±4.8	253
12	Сакмарский-артинский века	В	269	272
13	Степанская эпоха	В	303-290	293
14	Серпухов – башкир	В	323	317
15	Турне – визе	МВ	342	340
16	Фран – фамен	МВ	364	366
17	Лудловская эпоха	В	423-419	397
18	Ашгилл – лландовер	МВ	443	433
19	Лланвирн – лландейло	В	464	463
20	Тремадок – арениг	В	485	484
21	Дресбахский век	В	505-495	503
22	Ботомский век	В	524-518	522
23	Томмотский век	В	534-530	543
24	Начало фанерозоя	МВ	570±15	567

МВ – массовое вымирание, В – вымирание в обычном режиме.

Свинец и цинк, в больших количествах присутствующие в гидротермах, переходили в карбонатные толщи. Древние бактерии в процессе гипергенеза способствовали растворению, переводу в подвижную форму и накоплению свинца, цинка, железа, как основных рудных составляющих. При этом бактерии не являлись элементоспецифическими, а способствовали накоплению рудных элементов как катализаторы или фильтры.

Формы миграции рудного вещества осуществлялись посредством растворов в виде карбонатов, гидрокарбонатов, сульфатов, окислов, гидроокислов (для свинца, цинка, железа, меди) и тиосульфатов (для золота и серебра), которые локализовались в неглубокие седиментационные бассейны, представленные лагунами и прибрежным мелководьем. Восстановительными условиями обладали зоны скопления органики в виде

цианобактериальных матов, текстур микробиального происхождения и скоплений перегнившей скелетной фауны. Причем, свинец, цинк, железо сорбировались в основном в цианобактериальных матах в виде сульфидов, а золото и серебро накапливались и трансформировались в перегнившей органической составляющей в виде органо-металлических комплексов.

В результате тектоно-магматической активности в юрский период образуются многочисленные разрывные нарушения, приводящие к блоковому строению Широкинского грабена. Немногочисленные гидротермальные флюиды, образующиеся за счет возникновения раннеюрских даек различного состава, проходя через раздробленную карбонатную матрицу, начинают трансформировать и переотлагать накопленный рудный потенциал.

Однако доминирующую роль в этот период, вероятно, играли процессы твердофазной и жидкофазной миграции. В зонах повышенных тектонических напряжений сорбция рудных элементов продуктами трансформации органического вещества и, в первую очередь, керогеном, образующимся из многочисленных перегнивших остатков флоры, осуществлялась как в жидкой, так и в твердой фазах.

Процессы твердофазной и жидкофазной миграции осуществлялись с участием продуктов диссоциации микротрещинных, капиллярных и связанных вод, а также продуктов трансформации органического вещества в областях медленно растущих тектонических напряжений. Органическое вещество при этом выполняло функции продуцента лигандов для органо-металлических комплексов и их сорбента.

Окончательное формирование протяженных рудосодержащих зон Широкинского рудного поля связано с эпизодами внутриплитной магматической активности, которая интенсивно проявилась в средне-позднеюрский период в виде андезито-базальтового вулканизма шадоронской серии и пространственно связанными с ним гранодиорит-порфировых средне-позднеюрских субвулканических интрузий и субщелочных габброидов, монзонитов, диоритов и гранодиоритов акатуевского и шахтаминского интрузивных комплексов. В результате перерастворения рудоносных осадков протерозойско-раннепалеозойской карбонатной матрицы юрскими гидротермами происходила трансформация и переотложение накопленного рудного потенциала.

Таким образом, механизм формирования руд Широкинского поля, в соответствии с представленной моделью, сводится к следующим этапам: 1) раннекембрийскому седиментационно-диагенетическому этапу образования руд в результате сноса поверхностными водотоками гипергированных продуктов протерозойских магматогенных комплексов; 2) раннекембрийскому биогеохимическому этапу сорбции и биосорбции поступающих рудных компонентов цианобактериальными матами и другой микробиотой; 3) ранне-среднекембрийскому этапу сульфатредукции цианобактериальными матами элементов гидротерм в качестве сульфидов Pb, Zn, Fe, а также трансформации Au и Ag в виде органо-металлических комплексов; 4) раннеюрскому эпигенетическому этапу тектонофизической трансформации, формированию оруденения и появлению первых жильных минералов в процессе твердофазной и жидкофазной миграции; 5) средне-позднеюрскому этапу рудного минерогенеза в результате трансформации и переотложения ранее накопленного рудного потенциала с участием гидротерм базальтового вулканизма.

Литература

Баренбаум А.А. Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция. – М.: ГЕОС. 2002. – 393 с.

Дудин М.Н. Широкинское рудное поле. Труды ИГЕМ / Н.Н. Морозова, Б.В. Грибанов – М.: Изд-во АН СССР, 1963. Вып.83. С.405-430.

Кормилицын В.С., Иванова А.А. Широкинское рудное поле и металлогения Восточного Забайкалья. – М.: Недра, 1968. – 176 с.

БИОГЕННАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЗОЛОТА В ГОЛЬЦОВЫХ ЛАНДШАФТАХ ЗОЛОТОРУДНЫХ ПОЛЕЙ (НА ПРИМЕРЕ ВОСТОЧНОГО САЯНА)

Тайсаев Т.Т.

Бурятский государственный университет, г.Улан-Удэ, e-mail: taisaev@bsu.ru

Гольцовая зона Восточного Саяна занимает вершинный пояс высоких и средних гор. В расчлененной горными ледниками гольцовом рельефе скальные выходы, крупноглыбовые осыпи и курумы осевых частей гребней представляют собой сухие каменистые пустыни и лишайниковые гольцы. Кустарниково-моховая, осоково-моховая, лишайниково-моховая тундра с редким травяным покровом и редколесьем сибирской лиственницы и кедра распространена на гольцовых плато и в подножии склонов, по днищам ледниковых и речных долин расчлененных гольцов. В гольцах растительность несомкнутая, фрагментарная и развита на участках скопления мелкозема.

Растения гольцов богаты многими микроэлементами, коэффициент биологического поглощения (A_{\pm}), рассчитанный на кларк литосферы ($4.3 \times 10^{-7}\%$), больше 1 [Тайсаев, 1988]. Лишайники умеренно накапливают золото ($A_{Au} > 1$). На золоторудных зонах содержание золота в них резко повышается.

Биогенная концентрация золота изучена на Пионерском золото-кварцевом месторождении. Золото-кварцевые жилы приурочены к зонам разломов среди гранитов докембрия и палеозоя. Золото-сульфидное оруденение связано с горизонтами черных и зеленых сланцев в вулканогенно-терригенных комплексах рифея и палеозоя и офиолитах венда. В гольцах на золотых рудопроявлениях формируются комплексные лито-, гидро- и биогеохимические аномалии. В литохимических ореолах преобладает тонкое золото размерностью 3-9 мкм [Тайсаев, Прокопчук, 1986].

Золото в золе растений определялось в Геологическом институте СО РАН спектрохимическим методом (аналитик Л.В. Митрофанова) с пределом обнаружения 0.5 мг/т.

На Пионерском месторождении биогеохимические аномалии золота на днище ледникового кара и в подножии курумовых склонов связаны с суффозионными и водными ореолами золото-кварцевых жильных зон. Содержание золота в ернике, смородине, рододендроне и коре сибирской лиственницы достигает 1,7-5 г/т ($A_{Au} = 250-1000$), в ягеле и мхах 1-2 г/т ($A_{Au} = 100-500$), соответственно отражая высокие содержания золота в суффозионных ореолах, на которых они растут. В гольцах растет реликтовое растение — выходец из сухих степей Центральной Азии, харагана гривастая. Она поселяется в подножии сухих южных склонов и на выходах известняков. Содержание золота в этом растении на золоторудных зонах достигает 0.06-1.0 г/т, что в 30-240 раз выше фона.

На днищах трогов на низинных болотах распространены торфяники. Они образуются на месте заиленных подпрудных водоемов перед ригелями и моренными валами. В золоторудных полях формирующиеся здесь озерные илы, мхи, травы и торфяники обогащаются золотом. Содержание золота в торфах колеблется от 0.01 до 0.10 г/т.

Биогеохимический поток рассеяния золота проявлен по ключу в троге на участке литохимического потока Пионерского месторождения золото-кварцевого рудного поля. Зеленые мхи, покрывающие валуны и глыбы в русле ключа, поглощают золото из золотосодержащей взвеси, которая накапливается в них во время частых паводков. Моховая подушка, покрывающая валуны, представляет собой своеобразный механический фильтр на пути водного потока и извлекает из него золотосодержащую взвесь. По моховой подушке четко выделяется литохимическая (во взвеси) и биогеохимическая (во мхах) составляющая потоков рассеяния золота. Другие растения, по которым фиксируется биогеохимический поток рассеяния золота, произрастают вдоль руслового потока, где скапливается мелкозем.

Более низкие содержания золота в ягеле, ернике, рододендроне, иве и других растениях в пределах литохимического потока рассеяния, чем в этих же растениях на суффозионном

шлейфе, объясняются различными содержаниями золота в исходном литогенном субстрате, на котором растут растения, и крупностью золота. Выше было отмечено, что в суффозионном ореоле преобладает тонкое золото, которое при криогенном выветривании легко переходит в растворимые формы и хорошо поглощается растениями. Немаловажную роль в формировании биогеохимических аномалий золота в ледниковом каре играют талые воды с высоким содержанием золота (0.00n-0.n мкг/л).

Золотом обогащаются литофильные лишайники, покрывающие скальные выходы и глыбы. Содержание золота в черных листоватых лишайниках зависит от его содержания в исходных горных породах, на которых они поселяются (рис. 1). Высокие содержания золота (больше 1г/т) отмечены в лишайниках на золотосодержащих породах. Литофильные лишайники – хороший индикатор золотоносности горных пород. Они поселяются только на солнечной стороне скал и глыб.

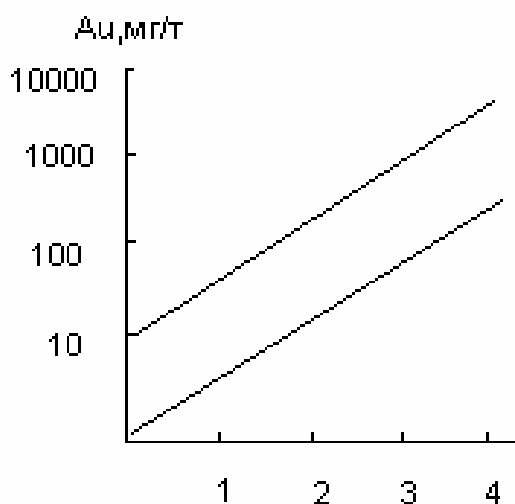


Рис.1. Распределение золота в листоватых лишайниках, произрастающих на различных горных породах:

- 1 – дуниты и граниты безрудных площадей,
- 2 – граниты золоторудных полей,
- 3 – золотоносный кварц и березиты,
- 4 – ожелезненный золоторудный кварц.

В больших содержаниях золото накапливается в гольцовых растениях, произрастающих на отвалах золотоизвлекающих фабрик из золото-кварцевых и золото-сульфидных руд. Содержание золота в смородине, рододендроне, акации достигает 2-4 г/т. Такие аномалии золота образуются в гольцах за 15-20 лет.

В гольцах растения извлекают и удерживают подвижные формы золота из коренных пород, их литохимических ореолов и потоков рассеяния и растворимое золото из вод, а также фиксируют восходящие солевые (наложенные) ореолы диффузионной природы погребенного оруденения.

На золоторудных зонах золото концентрирует большинство растений гольцовых ландшафтов – кустарничники, мох, лишайники, кора лиственницы и травы. Эти растения рекомендуются нами для биогеохимических поисков золоторудных зон. Но не сомкнутость и мозаичность распространения затрудняют их использование для поисков. В этом отношении интересен ягель (олений мох), который образует сомкнутые сообщества и покровы. Они покрывают большие пространства гольцовых плоскогорий – солифлюкционные склоны, днища речных и ледниковых долин, где развиты погребенные рудные зоны. По ягелю нами выделяются наложенные аномалии золота погребенных золото-сульфидных зон над солифлюкционными покровами.

Биогеохимические методы в варианте потоков рассеяния могут быть применены для поисков золота на днищах речных и ледниковых долин, где литохимические методы поисков не эффективны. Ранее биогеохимический способ индикации потоков рассеяния предложен нами для поисков молибдена [Тайсаев и др.,1981], рассматривался он и другими исследователями [Поликампочкин и др.,1984].

Золото по пищевым цепям поступает в организм животных (суслики, зайцы, пищухи, горные козлы и др.), живущих постоянно на золоторудных полях. Летом на высокогорных пастбищах пасется крупный рогатый скот и лошади. Суслики поселяются на сухих южных

хорошо прогреваемых склонах, конусах выноса, моренных и речных террасах, покрытых разнотравьем и злаками. Колонии сусликов устойчивые и локальные, охватывают малые водосборы, где проявляются лито- и биогеохимические ореолы и потоки рассеяния золоторудных полей. Содержания золота в травах, которыми питаются суслики в пределах этих аномалий, достигают 0.005-0.028 г/т. Повышены содержания золота и в организме сусликов таких местообитаний и зависят от содержания в исходном литогенном субстрате (табл. 1). Содержание золота в организме и экскрементах зайцев, живущих на золоторудных полях, достигает соответственно 0.01-0.02 и 0.005-0.01 г/т. Они питаются побегами ерника, ивы и травами, обогащенными золотом (0.05-0.015 г/т).

Таблица 1

Содержание золота (в г/т) в организме сусликов на литохимических аномалиях золоторудных полей и за их пределами

Литохимические аномалии золота	Число проб	Содержание золота в золе сусликов
Делювиальный шлейф золота (0.05-0.1г/т)	4	0.045 (0.0175-0.057)
Ледниковый (моренный) поток и конус выноса золота (0.01-0.04 г/т)	4	0.025 (0.0125-0.05)
Речной (террасовый) поток золота (0.002-0.005 г/т)	4	0.0086 (0.004-0.013)
Безрудный участок – морена с содержанием золота (0.0005-0.001)	2	0.002 (0.001-0.004)

Нами проведен эксперимент поступления золота в организм лошади. Она в конце июля в течение 10 суток паслась на лугу, в загоне в пределах комплексной лито-, гидро- и биогеохимической аномалии золота. Эта аномалия образовалась в результате выноса золота склоновыми водами в ледниковую долину с золото-кварцевой жильной зоны Пионерского месторождения. Лошадь питалась злаками и разнотравьем. Содержание золота в этих травах на входе равно 0.0050-0.017 г/т, а в экскрементах лошади на выходе – 0.014-0.028 г/т. Повышенные содержания золота (0.008-0.012 г/т) отмечаются и в экскрементах крупного рогатого скота в золоторудных полях.

В криолитозоне на южных отрогах Китайских гольцов в верховьях р.Китой в пределах Урик-Китойской рудной зоны, пересеченной ледниковыми долинами с высокопродуктивными степями, луговыми и ягельными пастбищами, издревле были заселены соетами-охотниками. Здесь обитали дикие животные – северные олени, лоси, изюбри, горные козлы и снежный барс. Олени в 70-х годах XX века истреблены человеком, а снежный барс и горный козел занесены в Красную Книгу России. До организации Холбинского рудника (1986г.) здесь были лучшие высокогорные отгонные пастбища крупного рогатого скота и лошадей. Важно, что указанные дикие и домашние животные активно участвуют в биологическом круговороте золота, значение которого еще недостаточно изучено в биогеохимии и экологии высокогорных экосистем.

Литература

- Поликарпочкин В.В., Иванова М.М., Китаев Н.А. Биогеохимические поиски золота.// Геохимические методы при поисках скрытого оруденения. –М.: Наука, 1984. С.186-197
- Тайсаев Т.Т., Белоголовов В.Ф., Багадаев Е.М. Способ биогеохимических поисков рудных месторождений. Авт. свид. СССР №798674, Бюл. изобр., 1981, №3.
- Тайсаев Т.Т., Прокопчук С.И. Золотоносные илы ледниковых озер и крупность золота в них // Доклады АН СССР. 1986. Т.289. №2. С. 494-497.
- Тайсаев Т.Т. Биогенная концентрация золота в ландшафтах золоторудных полей гольцовой зоны // Доклады АН СССР. 1988. Т.301. № 4. С.871-976.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Федоров А.М., Макрыгина В.А.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: sashaf@igc.irk.ru, vmakr@igc.irk.ru*

В восточном секторе Тувино-Монгольского массива расположен выход фундамента Гарганской глыбы (2.3-2.4 млрд лет), представленный гнейсами, гнейсо-гранитами, амфиболитами и мигматитами, степень метаморфизма которых достигает гранулитовой фации. Фундамент перекрыт чехлом, нижняя продуктивная на высокочистые кварциты пачка которого сложена рифейскими сланцево-карбонат-кварцитовыми образованиями иркутской (монгошинской) свиты (1.25 млрд. лет, Sr-хемостратиграфия по карбонатам [Кузнецов и др., 2010], широко развитой в северном и северо-западном обрамлении ядра глыбы. Породы верхнерифейских офиолитов, обрамляющие Гарганскую глыбу с запада, северо-запада, северо-востока и юго-востока, представляют собой фрагменты деформированного и эродированного аллохтона, надвинутого на глыбу с севера-северо-запада [Добрецов и др., 1985; Скляр, Добрецов, 1987; Кузьмичев, 2004]. На участке, расположенном к западу от Гарганской глыбы, офиолиты представляют собой три главных покрова, разбитых на ряд чешуй. Полный разрез офиолитовой ассоциации на Дунжугурском участке выделяется в стандартной последовательности. Ультрабазитовый комплекс представлен серпентинизированными гарцбургитами и дунитами с линзами хромитов. Комплекс расслоенных интрузий выполнен ортопироксенсодержащими породами, в основном вебстеритами, ортопироксенитами, габбро-норитами, норитами. Дайковый комплекс сложен массивными зеленоватыми диабазами. Вулканический комплекс представлен различными гиалокластитовыми брекчиями, массивными и шаровыми лавами [Кузьмичев, 2004].

Интрузии сумсунурского комплекса плагиогранитов (790 млн лет) [Кузьмичев, 2004] тоналит-трондьемит-дацитовый серии распространены к юго-западу от месторождения Бурал-Сарьдаг и к северо-востоку от Урдагарганского участка (Гарганский плутон). С юга Гарганскую глыбу обрамляют интрузивные породы гранитоидов хребта Мунку-Сардык [Ефремов, 2009, 2010]. На всех участках отмечаются дайки, силлы и штоки порфиритов, андезитов, дацитов и гранитоидных пород барунхолбинского комплекса.

В пределах изученного района наблюдаются тектонические нарушения, связанные со всеми вышеперечисленными структурами.

В результате проведенных минералого-петрографических исследований пород чехла Гарганской глыбы установлено, что на большинстве изученных участков развития кварцитов имеется сопоставимый набор разновидностей, связанных постепенными переходами от исходных слабометаморфизованных «силицитов», черных и темно-серых микрокварцитов до «суперкварцитов» и их аналогов.

Морфология кварцевых зерен кварцитов, развитых на разных участках, несет ряд отличий. На Урунгэнурском участке микрокварциты («силициты») характеризуются слабовытянутой формой с более крупными зернами, формирующимися, в основном, по трещинам. Подобные гнейсовидные структуры характерны для низкоградиентного регионального метаморфизма. Петрографически «силициты» представляют собой микрозернистые (величина зерна основной массы не превышает 0.01 мм) практически мономинеральные кварцевые породы с незначительным количеством карбоната и тонких чешуек серицита.

Черные и темно-серые разновидности кварцитов, залегающие в низах разрезов и подвергшиеся незначительному метасоматическому воздействию, как на Буралсарьдагском, так и на Урдагарганском участках, сложены кварцевыми зернами размерностью от 0.008×0.008 мм до 0.5×0.5 мм и содержат участки с реликтовыми микрозернистыми

кварцитами с зернами до 0.004 мм на первом и до 0.008 мм на втором. На месторождении Бурал-Сарьдаг отмечаются участки с интенсивной углеродизацией, тяготеющей к низам черных и темно-серых микрокварцитов и, вероятно, представляющих собой тела замещения трещиноватых пород углеродом, отгоняющимся при перекристаллизации верхних пачек кварцитов.

Выше по разрезу на Буралсарьдагском и Урдагарганском участках развиты более светлые, серые среднезернистые кварциты (0.2-0.6 мм) с включениями более крупных кристаллов кварца. Они сменяются белоснежными кварцитами и порфиroidными «суперкварцитами», впервые описанными на месторождении Бурал-Сарьдаг, но встречающимися и на проявлении Семерка Урдагарганского участка. Более крупные зерна формируются в результате метасоматической деятельности в более поздние периоды преобразования кварцевой толщи.

Кварциты иркутской свиты на 97-99.99% сложены кварцем. Для кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг и проявления Урунгэнурского участка доминирующими примесями являются углеродистое вещество, серицит и карбонаты. На Урдагарганском участке отмечается мусковитовая, хлоритовая, клиноцоизитовая и диопсидовая минерализация, а также карбонатизация кварцевых пачек и окварцевание доломитов и известняков, особенно вблизи контактов с гранитоидами, что связано, по-видимому, с воздействием последних.

Осветленные кварциты и «суперкварциты» месторождения Бурал-Сарьдаг и Урдагарганского участка сложены ориентированными зернами с более крупными удлинёнными порфиroidными включениями. Субпараллельная ориентировка порфиroidных выделений в «суперкварцитах» и их аналогах свидетельствует об их формировании (перекристаллизации) в условиях длительного динамического стресса. Подобные порфиroidбластовые структуры отмечаются при экспериментальном изучении деформации, регенерации и рекристаллизации кварца [Вернон, 1980].

Детальные геохимические исследования исходных «силицитов» Урунгэнурского участка и метасоматических кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг, а также проявлений Семерка и Белая Сопка на Урдагарганском участке привели к совершенно новым выводам относительно их генезиса [Федоров и др., 2012] и позволяют рассмотреть возможность расширения минерально-сырьевой базы высокочистого кварцевого сырья за счет слабометаморфизованных «силицитов».

В первую очередь отмечается приуроченность всех участков развития кварцитов к одному стратиграфическому уровню иркутской свиты, сформировавшейся в условиях перехода от шельфа к океаническому склону в результате привноса вещества, вероятнее всего, в процессе апвеллинга [Дубинин, 2006; Семейкин, Шевелева, 2011]. На это указывает относительно однородный минеральный состав исходных кварцитов на разных участках. Характерной типохимической особенностью кварцевой толщи иркутской свиты являются низкие содержания Mn, Co, Cu и других редких элементов и повышенные в разной степени за счет карбонатной примеси содержания Ca, Mg и Fe при малых суммарных их концентрациях (рис. 1). Низкие содержания терригенной составляющей пород говорят об относительной удаленности осадочного бассейна от береговой линии, а незначительные вариации в содержании карбонатов и исключительная химическая чистота исходных микрокварцитов свидетельствуют об их формировании в зоне нижней границы осаждения карбонатных пород, т.е. в верхней части океанического склона [Дегенс, 1967]. Высокая химическая чистота исходных кварцитов является главной предпосылкой более позднего появления особо чистых «суперкварцитов».

Вторым важным результатом геохимических исследований разрезов кварцитов иркутской свиты вблизи гранитоидов на всех изученных участках является открытие наложенного процесса их загрязнения в зонах контакта с интрузивными телами различных генераций и возраста. Это выражается в значительном повышении в кварцитах содержания петрогенных элементов, а также редких гранитофильных и редкоземельных элементов (Al,

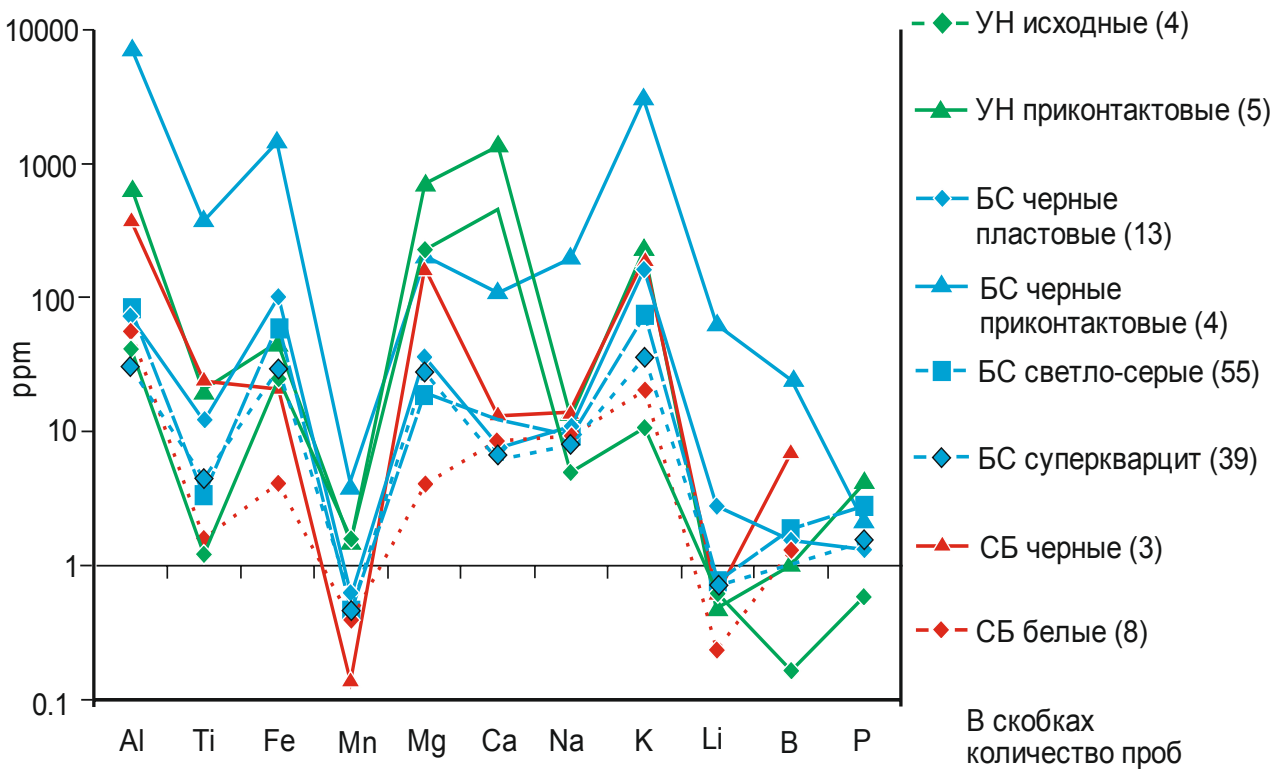


Рис. 1. Средние содержания петрогенных элементов во всех проанализированных разновидностях кварцитов Окинско-Урикской кварцитоносной зоны.

Примечания: Анализы выполнены методами ИСП МС и АЭСА.

УН – участок Урунгэнурский, БС – участок Буралсарьдагский,

СБ – проявление Семерка Урдагарганского участка.

Цифры в скобках – количество проб.

Ti, K, REE и Y, а также Ba, Rb, B, Cs). На месторождении Бурал-Сарьдаг, кроме того, отмечаются повышенные содержания в кварцитах элементов основной и ультраосновной специализации (V, Ni, Cr), подтверждающие возможное влияние на них перекрывающих пластин офиолитового комплекса.

В то же время вверх по разрезам кварцитовой пачки отмечается усиление перекристаллизации и уменьшение количества примесей в кварцитах. Очистка кварцитов подтверждается кривыми распределения редкоземельных и гранитофильных элементов.

Содержание редкоземельных элементов в кварцитах различных типов варьирует в широких пределах от самых низких в исходных «силицитах», развитых более, чем в 500 м, от контакта с интрузивом, до увеличения на два порядка в приконтактных (ближе 500 м) кварцитах на Урунгэнурском участке. На месторождении Бурал-Сарьдаг содержания редких земель определяются в «суперкварцитах» как самые низкие, в осветленных кварцитах они в десять раз больше, а в черных приконтактных – на два порядка больше. При этом кривая распределения редкоземельных элементов только в исходных «силицитах» относительно ровная, а во всех остальных кварцитах имеет форму распределения, сходную с гранитоидами поздних фаз дифференциации с ярко выраженным Eu минимумом и относительно повышенными содержаниями ЛРЗЭ [Федоров и др., 2012]. Резкое снижение концентраций РЗЭ в «суперкварцитах» и осветленных кварцитах месторождения Бурал-Сарьдаг при сохранении «гранитоидной» формы их спектра свидетельствует о том, что в кварцевых метасоматитах наблюдаются остаточные концентрации РЗЭ, привнесенных ранее гранитоидами. Они ярко выражены для редкоземельных и менее контрастны для гранитофильных элементов.

Слабоизмененные «силициты» представляют собой изначально химически чистую хомогенно-осадочную толщу, в которой содержания элементов-примесей в кремнистом

компоненте не превышает 100 ppm, и, таким образом, слабоизмененные «силициты», при условии отработки технологии предварительного обогащения, удаляющей карбонатную составляющую из них, можно отнести к продуктивной высокочистой толще.

Литература

Вернон Р.Х. Метаморфические процессы. Реакции и развитие микроструктуры / Пер. англ. – М.: Недра, 1980. – 227 с.

Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований / Пер. с англ. Ю.В. Пашкова и Г.В. Семерниковой. – Под ред. Н.Б. Вассоевича и А.А. Карцева. – Москва: Мир, 1967. – 299 с.

Добрецов Н.Л. О покровной «тектонике» Восточного Саяна // Геотектоника. 1985. № 1. С. 39-50.

Добрецов Н.Л., Конников Э.Г., Медведев В.Н., Склярков Е.В. Офиолиты и олистостромы Восточного Саяна // Рифейско-нижнепалеозойские офиолиты Северной Евразии. – Новосибирск: Наука, 1985. С. 34-58.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 360 с.

Ефремов С.В. Главные причины эволюции вещественных характеристик раннепалеозойских гранитоидов Восточного Саяна (на примере хребта Мунку-Сардык) // Геохимия. 2009. № 3. С.283-298.

Ефремов С.В. Раннепалеозойские адакиты Восточного Саяна. Геохимические особенности источники вещества // Геохимия. 2010. № 11. С. 1185-1201.

Кузнецов А.Б., Летникова Е.Ф., Вишневская И.А., Константинова Г.В., Кутявин Э.П., Гелетий Н.К. Sr-хемостратиграфия карбонатных отложений осадочного чехла Тувино-Монгольского микроконтинента // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. № 3. С. 350-355.

Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. – М.: ПРОБЕЛ-2000. – 2004. – 192 с.

Семейкин И.Н., Шевелева Н.И. Фациальные ряды морских карбонатных осадков и их рудоносность // Известия Сибирского Отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2011. № 1 (38). С. 139-150.

Склярков Е.В., Добрецов Н.Л. Метаморфизм древних офиолитов Восточного и Западного Саяна // Геология и геофизика. 1987. № 2. С. 3-14.

Федоров А.М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // Доклады Академии наук. 2012. Т. 442, № 2. С. 244-249.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ ГРАНИТОИДОВ АНГАРО-ВИТИМСКОГО БАТОЛИТА (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Хрусталеv В.К.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: vkhustalev@yandex.ru

В Западном Забайкалье одним из самых удивительных объектов является Ангаро-Витимский батолит, который по масштабам проявления (130 тыс. км²), превосходит все самые крупные гранитные плутоны мира [Литвиновский и др., 1993]. За пятидесятилетний период изучения гранитоидов батолита получен большой объем геологической информации, но наиболее принципиальные вопросы их геолого-структурного положения, вещественного состава, возраста, генезиса, объема и механизма формирования остаются остро дискуссионными. Что касается оценки рудообразующего потенциала массивов гранитоидов, слагающих батолит, в пределах которых разведаны месторождения Sn, W, Mo, Be, U, Pb, Zn, Au, Ag, имеющиеся данные по этой важнейшей проблеме приведены лишь в единичных публикациях [Комаров и др., 1978; Хрусталеv, 1990; Хрусталеv¹, 2009].

На основе обобщения огромного фактического материала, с учетом наших геолого-съемочных (ГГС-200, Осокин, Зеленский, Хрусталеv и др., 1960-66 г.г.; ГС-50, Янов, Лоцицкий, Хрусталеv и др., 1966-86 г.г.) и научно-исследовательских работ [Хрусталеv¹, 2009; Хрусталеv², 2009], выделены в пределах площади батолита две доминирующие разновидности гранитоидов баргузинского комплекса – аллохтонные и автохтонные. Автохтонные гранитоиды (главная фаза, включающая 60-80% объема батолита) активно взаимодействуют путем гранитизации с более древними вмещающими породами (кристаллосланцами, базитами, гнейсо-гранитами) и поэтому характеризуются пестрым составом с переходами от среднезернистых и порфиroidных биотитовых гранитов через адамеллиты, плагиограниты к граносиенитам, гранодиоритам и монцонитам. Контакты гранитов расплывчатые с образованием зоны гибридных пород мощностью от первых сотен метров до первых километров. Аллохтонные гранитоиды имеют резко секущие контакты с вмещающими породами и представлены порфиroidными и среднезернистыми биотитовыми гранитами, реже лейкогранитами и гранит-порфирами.

Нами проведено геолого-геохимическое изучение гранитоидов 10-ти автохтонных и 9-ти аллохтонных массивов, расположенных в центральной и юго-восточной частях батолита.

Комплекс аналитических методов и методик определялся профилирующими в регионе типами эндогенного оруденения (Sn, W, Mo, Be, Pb, Zn, U и Au), в формировании которых могли участвовать гранитоиды батолита. Кроме них, включена группа щелочных металлов (K, Na, Rb, Zr), летучие (B, F), а также Sr и Ba, характер распределения которых несет важную генетическую информацию.

Из анализа геохимической информации по аллохтонным и автохтонным гранитоидам следует, что их наиболее яркой геохимической особенностью является низкий, приближающийся к кларковому, уровень концентраций редких элементов. В результате изучения закономерностей распределения редких элементов в гранитоидах изученных массивов выявлены характерные тенденции распределения Li, Rb, Zn, Be, Sn, W и Mo, которые объединяют породы батолита. В то же время, устанавливаются существенные различия автохтонных и аллохтонных гранитоидов: 1) для первых характерны сильные положительные связи K с Li, Rb, Be, B и отрицательные с Na и F, тогда, как в аллохтонных гранитоидах значимые связи вообще отсутствуют; 2) для автохтонных – характерны высокие концентрации Ba (1-2 кларка) и сильные положительные связи W с Be и Be с B, в аллохтонных – нижекларковые концентрации Ba и сильные положительные связи Li с W, Mo, Be и B; Sn с W и Be; Be и Zn с B, и отрицательные – Rb с Sn, W и Be; U с Ba и Sr.

Геохимическая характеристика пород гранитоидных массивов и их фазово-фациального строения с применением треугольной геохимической диаграммы рудоносности, расчетов элементных формул и индексов концентраций (ИНК) по методике В.Д.Козлова

[1985] позволили дать общую оценку степени продуктивности и возможных масштабов эндогенного оруденения, связанного с изученными массивами.

В юго-восточной части Ангаро-Витимского батолита одновременно с гранитоидами нами изучены геодинамические обстановки формирования благороднометалльного оруденения в Удино-Витимской складчатой системе палеозоид [Хрусталева², 2009]. Основная интересная информация была получена в результате палинспастических реконструкций провесов кровли (ПК) в верхнепалеозойских гранитоидах и сохранившихся от эрозии останцов венд-кембрий-ордовикских вулканогенно-осадочных пород, из которых наиболее крупными (более 100 км²) являются: Абагинский, Мэлдэлгенский, В.-Онинский, Озернинский, Ямбуйский и Кыджимитский.

Детальное изучение Мэлдэлгенского ПК позволило выделить в его центральной части палеоостровную дугу. В ее ближней фронтальной части по реликтам низкохромистоникелевых толеитовых базальтов прослежена Шапхойская золоторудная зона, включающая (с запада на восток) Замогтинское, Каменное, Сухановское и Водораздельное золоторудные проявления. В дальней фронтальной части палеодуги изучено с применением горных выработок и скважин колонкового бурения Верхне-Курбинское золоторудное поле, локализованное в коллизионных гранитоидах баргузинского комплекса. Синхронность образования золотого оруденения гидротермально-метасоматического профиля с коллизионным гранитообразованием определяется на основе близких значений абсолютного возраста (С-Р₁) золоторудных березитов и гранитоидов.

На основе анализа космических снимков м-ба 1:200 000, полученных многозональной сканерной системой (MSS) спутника Landsat, дешифрирования АФС м-ба 1:30 000, в комплексе с результатами геолого-геофизических работ в целом расшифрована геолого-структурная позиция Верхне-Курбинского золоторудного поля.

Главным структурным элементом этого изученного объекта является Верхне-Курбинская очагово-купольная структура (ОКС) диаметром 4.2 км, в центральной части которой закартирован изометричный шток (0.5×0.4 км), сложенный гранит-порфирами зазинского комплекса. Северный фланг ОКС занимает двухфазный Верхне-Курбинский массив гранитоидов баргузинского комплекса: 1 фаза – дугообразная слабо наклонная на север поверхность купола между штоком гранит-порфиров и поймой р. Б. Курбы, сложенная среднезернистыми аллохтонными биотитовыми гранитами; 2 фаза – на правом борту долины р. Б.Курбы закартированы автохтонные порфировидные граниты, слагающие северный фланг ОКС. Внешний контур ОКС замыкается глубинным разломом, прослеженным вдоль русла р. Б.Курбы, который контролирует зону золоторудных березитов мощностью 250-500 м, прослеженную на 2.5 км канавами и изученную на глубину до 230 м скважинами №10, 11, 12 и 13. Среди березитов, вмещающих серию сближенных золото-сульфидно-кварцевых тел, выделены внутренние и внешние зоны инфильтрационного и диффузионного метасоматоза.

Золото-сульфидно-кварцевые тела достигают мощности 5.3 м, состоят из пучка малосульфидных жил и зон окварцевания мощностью от 0.4-0.5 до 3.8 м, количество их меняется от пяти до восьми. На отдельных участках жилы и прожилки сближены и образуют минерализованные зоны. Все жилы и прожилки ориентированы в СВ румбах (30-60°) с крутым (65-75 °) падением на ЮВ.

При минерало-геохимическом картировании березитов и жильной зоны установлено, что контакты внутренней зоны с жильными телами резкие, постоянно осложнены катаклазом и милонитизацией, а контакты внутренней и внешней зоны с вмещающими гранитами расплывчатые и границы их условные. *Внутренняя зона* березитов метасоматической колонки представлена следующим парагенезисом: кварц-I + серицит + галенит + сфалерит + халькопирит + интерстиционное золото-I. *Внешняя зона* березитов метасоматической колонки: кварц-II + пирит + серицит → кварц-III + сфалерит + галенит + халькопирит + сидерит + кальцит + эмульсионное золото-II.

Минеральный состав жильной зоны и березитов идентичен, только в жилах, как правило, среди сульфидов преобладает галенит (50-60 %).

Специфика химизма и эволюции рудообразующих растворов, из которых сформировано Верхне-Курбинское проявление золота, обусловлена привнесом–выносом вещества в выделяемой зоне. В результате интенсивного проявления инфильтрационно-диффузионного метасоматоза здесь отмечены устойчивые резкие положительные (Fe^{3+} , Fe^{2+} , S, Si) и резкие отрицательные (Na, K, Al, Ca) градиенты. Инертным поведением отличались P, Mn, Ti. Минерало-геохимической особенностью гидротермально-метасоматической системы является дегазация флюидов при кристаллизации золото-сульфидно-кварцевых жил по сравнению с березитами внутренней и внешней зон (привнос CO_2 уменьшен в 20-28 раз).

Минеральные парагенезисы золоторудных березитов сформированы в 2 стадии: ранняя – кварц + пирит + сфалерит + галенит + серицит + золото-I; поздняя – кварц + пирит + галенит + сфалерит + халькопирит + сидерит + золото-II.

Геохимическими особенностями золоторудных метасоматитов и березитизированных гранитов являются общие типоморфные геохимические ассоциации элементов: Au, Ag, Pb, Cu, Zn, Bi (превышение кларковых уровней в 5-50 раз). При этом намечаются специфические различия: во вмещающих автохтонных гранитоидах появляется W, а в метасоматитах внутренней зоны – Mo (превышение кларков в 1.5-3 раза).

В результате изучения особенностей распределения золота в минералах золоторудных жил, березитов и вмещающих гранитоидов (табл. 1) выявлена тенденция постепенного увеличения его концентрации в магнетите: аллохтонные граниты – 1.9 мг/т, автохтонные граниты – 13 мг/т, березиты внутренней зоны – 1780 мг/т, рудное тело – 18100 мг/т. При этом отмечаются пяти-шестикратные превышения золота в кварце и пирите технологической пробы, отобранной из рудного тела №1, по сравнению с березитами внутренней зоны. Особо выделяется ураганскими содержаниями концентрат тяжелых минералов – 980 000 мг/т.

Таблица 1

Содержание золота (мг/т) в минералах золоторудных тел, метасоматитов и вмещающих гранитоидов Верхне-Курбинской рудной зоны

Порода	Минерал	Содержание Au
Крупнозернистый биотитовый гранит (аллохтон)	Магнетит (3)*	1.9
Порфиroidный гранит (автохтон)	Магнетит (3)	13
	Ильменит (2)	2.5
	Сфен (2)	3.6
Березит внутренней зоны	Магнетит (2)	1780
	Кварц (3)	5930
	Пирит (5)	7110
	Серицит (2)	8100
Рудное тело №1 (технологическая проба №7)	Магнетит	18100
	Кварц	32400
	Пирит	41380
	галенит	15670
Коллективный концентрат тяжелых минералов	Тяжелая фракция	980 000

Примечание. (3) * - в скобках указано количество проб.

Полученные данные указывают на очевидную связь золота с формированием автохтонных гранитоидов, которые могли экстрагировать его из вмещающих пород в результате процессов гранитизации. С последующими процессами инфильтрационно-диффузионного метасоматоза связаны промышленные концентрации золота во внешней и

внутренней зонах березитов, а также в золото-сульфидно-кварцевых жильно-прожилковых зонах.

В распределении золота по весовому содержанию в березитах, рудном теле и березитизированных гранитах отмечается главная закономерность, их объединяющая – основная масса золота и количество золотин (98.5-99%) сосредоточены в классах от 15 до 30 мкм. И лишь для березитизированных гранитов устанавливается двумодальное распределение золота – появляется еще четкий максимум в 100 мкм. Это, очевидно, связано с интерстиционным Au-II, которое установлено под электронным микроскопом.

Форма золотин в метасоматитах и рудах по данным минералогического анализа разнообразная. Наиболее характерны округлые, комковидные, узорчатые, дендритовидные, игольчатые и таблитчатые индивиды, часто они находятся в «рубашке», а на их поверхности отмечаются рыхлые землистые пленки, углубления, каверны (результаты проявления процессов гипергенеза).

По данным электронномикроскопических исследований изученные золоторудные проявления характеризуются простым составом – Au+Ag и полное отсутствие других элементов-примесей; при этом пробность золотин варьирует в узких пределах: а) в рудном теле №1 – 671 (среднее по шести анализам); б) в березитах внутренней зоны – 697; в) в березитах внешней зоны – 778 (по четырем анализам); г) в автохтонном граните – 709 (по двум анализам). Эти данные свидетельствуют об особенностях пространственно-временной эволюции золотоносного флюида, участвующего в формировании высокопродуктивной Верхне-Курбинской гидротермально-метасоматической системы.

Таким образом, в результате геолого-геохимических исследований и проведенных реконструкций геодинамических обстановок формирования профилирующего благороднометалльного оруденения в юго-восточной части Ангаро-Витимского батолита установлена пространственная (а возможно и генетическая) связь золоторудной минерализации с фациями автохтонных гранитоидов баргузинского комплекса. Дальнейшие научно-производственные исследования позволят выделить золотоносность автохтонных гранитоидов баргузинского комплекса в разряд поисковых критериев при прогнозно-металлогенической оценке гранитоидных массивов, слагающих Ангаро-Витимский батолит.

Литература

Козлов В.Д. Геохимия и рудоносность гранитоидов редкометальных провинций. – М.: Наука, 1985. – 303 с.

Комаров Ю.В. и др. Оловянное оруденение Туркино-Витимского глубинного разлома в Зап. Забайкалье. ИЗК СО АН СССР. – Новосибирск: Наука. 1978. 92 с.

Литвиновский Б.А., Занвилевич А.Н., Алакшин А.М., Подладчиков Ю.Ю. Ангаро-Витимский батолит – крупнейший гранитоидный плутон. – Новосибирск: из-во ОИГГМ СО РАН. 1993. – 141 с.

Хрусталеv В.К. Геохимия и рудоносность палеозойских гранитоидов Витимского плоскогорья. – Новосибирск: Наука, 1990. 132 с.

Хрусталеv В.К.¹ Главные этапы и условия проявления благороднометалльных рудообразующих систем в геодинамических обстановках Центрально-Азиатского складчатого пояса. Материалы совещания «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту)». Иркутск, ИЗК СО РАН, 2009. Т. 2. С. 130-131.

Хрусталеv В.К.² Благороднометалльная плитотектоническая минерация Удино-Витимской островодужной системы палеозойд Западного Забайкалья // Известия Сиб. Отд. секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений, 2009. № 1 (34). С. 18-27.

ЭЛЕМЕНТЫ ГЕОМОРФОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ПОИСКОВОЙ ГЕОХИМИИ

Юрченко Ю.Ю., Соколов С.В.

*Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского,
г. Санкт-Петербург, e-mail: yuri.yu.yurchenko@gmail.com, yuri.yurchenko@vsegei.ru*

Интенсивное развитие современных космических и компьютерных технологий позволяет рассматривать возможность их практического применения в различных сферах геологии, особенно при оценке и прогнозе, а также поиске полезных ископаемых. Обработка данных дистанционного зондирования посредством геоинформационных систем с последующим геоморфометрическим анализом позволяют выявить новые особенности строения дневной поверхности Земли, что целесообразно использовать для повышения эффективности геологоразведочных работ. В частности, этот подход находит отражение при ландшафтном районировании территорий по условиям проведения геохимических работ как регионального, так и локального уровней изучения и моделировании ландшафтно-геоморфологических особенностей формирования первичных и вторичных ореолов и потоков рассеяния.

Ландшафтное районирование является неотъемлемой составляющей при проведении геохимических работ любого масштаба. Главной целью районирования является рациональный выбор геохимических методов поисков, эффективных в тех или иных ландшафтных обстановках.

При проведении геохимических работ (в особенности литогеохимических как по первичным, так и по вторичным ореолам и потокам рассеяния) немаловажную роль играет степень открытости (закрытости) территории [Соколов, Юрченко, 2010]. Из практики следует, что наиболее эффективным методом районирования территории по этому показателю является морфометрический анализ рельефа на основе цифровой модели рельефа (ЦМР). Базовыми элементами ЦМР являются карты углов наклона и экспозиции склонов, базисных поверхностей водотоков n -порядка и другие. Введение имеющейся геологической информации (структурно-тектонические схемы, карты четвертичных отложений и другие) в структуру ЦМР позволяет наиболее корректно как на качественном, так и на количественном уровнях, произвести районирование территорий по условиям ведения геохимических работ.

Использование авторами базовых элементов геоморфометрического анализа в совокупности с геоинформационными системами (ГИС), а также комплексным анализом геолого-геохимической информации позволило провести ландшафтное районирование по условиям проведения геохимических работ. На основе полученных данных выделены типовые ландшафтные обстановки по степени их открытости, основной мерой которой служит величина угла склона (таблица).

Предлагаемая технология на основе цифровых моделей рельефа позволяет в экспрессном режиме проводить ландшафтное районирование территорий и отдельных участков как на региональных стадиях изучения недр, так и при производстве детальных поисковых работ.

На основе рассмотренного выше алгоритма возможно решение задачи по моделированию ландшафтно-геоморфологических особенностей формирования первичных и вторичных ореолов и потоков рассеяния. Применение геоинформационных систем (ГИС) на основе ArcMap позволяло комплексировать материалы ландшафтного районирования и данные литогеохимического опробования по вторичным ореолам и потокам рассеяния по стандартной методике [Инструкция..., 1983] и специального глубинного метода анализа сверхтонкой фракции (МАСФ), и посредством анализа провести сопоставление проявленности механических и сорбционно-солевых вторичных ореолов и потоков рассеяния в выделенных типах ландшафтов. В результате установлено, что для открытых территорий в одинаковой степени фиксируются механические и сорбционно-солевые вторичные ореолы и потоки рассеяния.

Таблица

Рекомендации по применению геохимических методов поисков в типовых ландшафтных обстановках

Тип района	Углы склона	Элементарные ландшафты	Тип ореолов	Геохимические методы поисков
Открытые районы	>25°	Ландшафты крутых склонов	Проявлены остаточные механические ореолы и потоки рассеяния	Стандартные методы геохимических поисков по вторичным ореолам и потокам рассеяния, возможно применение специальных глубинных методов поисков
	10°-25°	Ландшафты склонов средней крутизны		
Фрагментарно открытые (полузакрытые) районы	5°-10°	Ландшафты пологих склонов	Остаточные механические ореолы и потоки резко ослаблены. Проявлены наложенные сорбционно-солевые ореолы и потоки	Специальные глубинные геохимические методы поисков по наложенным сорбционно-солевым ореолам (МАСФ, ММІ, МДИ и др.)
Закрытые районы	<5°	Ландшафты субгоризонтальных поверхностей (равнины, очень пологие склоны)	Остаточные механические ореолы на поверхности не проявлены. Проявлены наложенные сорбционно-солевые ореолы	

В пределах полузакрытых районов проявлены сорбционно-солевые ореолы и потоки рассеяния, механические ореолы и потоки рассеяния резко ослаблены. В пределах закрытых районов остаточные механические ореолы и потоки рассеяния на поверхности не выражены, но проявлены сорбционно-солевые ореолы и потоки рассеяния. Установленные закономерности выраженности механических и сорбционно-солевых ореолов позволяют оптимизировать выбор использования геохимических методов поисков полезных ископаемых в определенных типах ландшафтных обстановок.

Кроме вышеуказанных возможностей применения цифрового моделирования рельефа, геоморфометрический анализ позволяет аргументировано выбирать коэффициент остаточной продуктивности при оценке прогнозных ресурсов и оценивать уровень эрозионного среза территории.

Литература

Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений / С.В. Григорян, А.П. Соловов, М.Ф. Кузин. – М.: Недра, 1983. – 183 с.

Соколов С.В., Юрченко Ю.Ю. Цифровая модель рельефа как основа районирования территорий по условиям ведения геохимических работ (на примере Малого Хингана, Дальний Восток) // Геоинформатика. 2010. №4. С. 54-60.

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННОГО РТУТНОГО ФОТОМЕТРА РА-915+ ДЛЯ АНАЛИЗА АРХИВНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБ С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ИНФОРМАТИВНОСТИ

Андрулайтис Л.Д., Рязанцева О.С.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: amila@igc.irk.ru*

Одним из путей повышения эффективности геохимических поисков является детальное изучение закономерностей распределения химических элементов в различных природных системах. При этом важно отыскать элемент, который можно было бы использовать при геохимических поисках широкого круга рудных месторождений, залегающих в разных условиях доступности. Таким элементом является ртуть. Она занимает особое место в геохимии. В отличие от других элементов, за счет высокой упругости паров, ртуть образует широкие ореолы рассеяния на значительном удалении от рудных тел, что способствует повышению эффективности поисковых работ. Ртуть концентрируется в рудах нертутных эндогенных месторождений не только сульфидных, но и других типов. Эти концентрации не имеют промышленных значений, а иногда находятся на кларковом уровне, но их геохимическое значение велико. Для изучения геохимии ртути и использования для поисков необходимы высокочувствительные, надежные методы анализа [Фурсов, 1977].

В 1989 г. Институтом геохимии СО РАН проводились поисковые работы на площади золото-серебряного месторождения Дукат. Среди изученных на ртуть объектов Дукатского рудного поля большой интерес представляла структурная скважина № 10, которой до глубины 900 м были вскрыты разные по типу зоны рудной минерализации (Ag, Au-Ag, Ag-Pb, Sn-Ag, Sn), а затем до глубины 1400 м – гранитоиды, от гранитов до гранодиоритов [Кравцова, 2010].

В те годы ртуть определяли атомно-абсорбционным методом с использованием прибора РАФ-1М (1971 года выпуска, завод «КАЗГЕОФИЗПРИБОР»). Фотометр предназначался для измерения содержаний ртути в твердых пробах и имел двухканальную дифференциальную схему с одним источником света и двумя фотоэлементами, что уменьшало влияние нестабильности ртутной лампы и электроники. Порошковые пробы подвергались пиролизу при 700⁰С в специальной печи. Экспрессный и простой в выполнении термический метод, основанный на низкой термостойкости соединений ртути, не давал хорошо воспроизводимых результатов. Сказывалось влияние состава пробы. К примеру, при анализе проб, обогащенных органическим веществом и содержащих сульфидные минералы, атомно-абсорбционный анализ в сочетании с пиролизом становился невозможным потому, что образующиеся в процессе нагревания продукты сгорания органического вещества, молекулярная сера и др. создавали шумы, и измерение абсорбции ртути становилось невозможным.

Чтобы исключить влияние мешающих компонентов при термическом анализе ртути в Институте геохимии СО РАН В.М. Новиковым фотометр РАФ-1М был модернизирован и приспособлен для растворов. После кислотного разложения пробы 5 мл анализируемого раствора помещали в измерительную пробирку, добавляли раствор двухлористого олова и пробирку прикрепляли при помощи шлифа к барботеру. Поток воздуха пары восстановленной ртути подавались в измерительную кювету РАФ-1М, где частично поглощались парами ртути. Поток света от лампы проходил через кювету сравнения без поглощения. Световые потоки, пройдя через обе кюветы, попадали на фотоэлементы, чувствительные к резонансной линии ртути.

Несмотря на повышение чувствительности за счет модернизации прибора, содержания ртути по скважине в основном лежали ниже предела обнаружения.

Изучение рудных месторождений в 90-е годы существенно сократилось, и только в последнее время некоторая активизация поисковой геохимии и наличие современного

высококочувствительного ртутного фотометра РА-915+ фирмы «Люмекс» (Санкт-Петербург) позволили вернуться к рассмотрению закономерностей распределения ртути в структурной скважине №10 Дукатского золото-серебряного месторождения.

Ртутный анализатор РА-915+ является частью аналитического ртутного комплекса, обладающего уникальной возможностью выполнять быстрые селективные измерения концентрации ртути в атмосферном воздухе, газовых потоках, жидких и твердых пробах. В состав аналитического ртутного комплекса входят: собственно анализатор РА-915+, приставка РП-91 для определения содержания ртути в водных растворах методом «холодного пара» и приставка РП-91 для прямого определения.

Ртутный аналитический комплекс представляет собой самую современную разработку и по совокупности своих аналитических характеристик не имеет мировых аналогов. Передовые технологии, используемые при производстве комплекса, гарантируют его исключительную надежность и придают ему множество функциональных возможностей. Оригинальная оптико-электронная схема комплекса обладает ультранизким пределом обнаружения ртути в режиме прямых измерений (без предварительного концентрирования), высокой селективностью анализа и широким динамическим диапазоном измерений [Мамьянов и др., 2001].

Атомно-абсорбционная спектрометрия ртутного комплекса использует явление поглощения атомами ртути резонансного излучения. Многоходовая кювета с эффективной длиной пути 9,6 м обеспечивает высочайшую чувствительность измерений. Оригинальная схема Зеемановской коррекции неселективного поглощения обеспечивает высокую точность измерений независимо от мешающих факторов.

В основу работы анализатора положен метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Принцип действия основан на явлении резонансного поглощения излучения 254 нм атомами ртути с использованием Зеемановской коррекции неселективного поглощения.

Для анализа пород и минералов по структурной скважине № 10 использовали РА-915+ с приставкой РП-91. Эта приставка предназначена для перевода связанной ртути, находящейся в жидкой пробе в ионной форме, в атомарное состояние методом «холодного пара».

Как показала практика аналитических работ, прибор РА-915+ хорошо зарекомендовал себя в геолого-геохимических исследованиях.

В 1989 году было проанализировано 250 проб на приборе РАФ-1М и только в 15 % получены значимые значения ртути, а в 85 % проб содержания лежали ниже предела обнаружения применяемого метода. В 2011 году повторно проанализированы те же пробы на современном ртутном фотометре РА-915+ и получены содержания ртути по всем типам пород. В табл.1. приведены некоторые результаты атомно-абсорбционного анализа ртути по скважине № 10 в разные годы и на разных приборах.

При высокой степени изученности строения одной из крупнейших рудоносных структур на глубину 1400 м, благодаря современному высококочувствительному ртутному анализатору РА-915+, получена новая информация о закономерностях распределении ртути в породах и рудах по структурной скважине № 10 Дукатского золото-серебряного месторождения.

Установлены уровни концентраций ртути, типичные для неизмененных пород, а также для гидротермальноизмененных пород и руд разной формационной принадлежности. Выявлены особенности содержания этого элемента в полиэлементных ассоциациях с другими элементами-индикаторами, типичными для Ag, Au-Ag, Ag-Pb, Sn-Ag и Sn оруденения.

Полученные данные важны как в теоретическом, так и в практическом отношении. Определение содержания ртути в породах на этой территории было проведено впервые. До этого таких исследований ни на месторождении, ни на площади всей Дукатской рудоносной структуры не было. Уровни концентраций ртути, установленные для разных типов рудной минерализации, могут, успешно использоваться в практике поисково-разведочных работ для

оценки рудно-формационной принадлежности выявленных минерализованных зон и участков, а также уровня их эрозионного среза.

Таблица 1

Результаты атомно-абсорбционного анализа ртути по скважине № 10
Дукатского золото-серебряного месторождения на разных приборах

№ п/п	Hg, г/г	
	РАФ-1М (1989 г.)	РА-915+ (2011 г.)
Метасоматиты		
1	0.025	0.113
2	0.012	0.024
3	н/обн	0.020
4	0.009	0.013
5	0.012	0.014
Вулканыты (липариты, дациты, липарито-дациты)		
6	0.007	0.015
7	0.007	0.034
8	0.010	0.032
9	0.009	0.042
10	0.125	0.058
11	н/обн	0.065
12	н/обн	0.061
13	н/обн	0.074
14	н/обн	0.039
15	н/обн	0.057
16	н/обн	0.058
17	н/обн	0.077
Интрузивные породы (граниты, гранодиориты, гранодиорит-порфиры)		
18	0.007	0.019
19	н/обн	0.015
20	0.007	0.030
21	н/обн	0.025
22	н/обн	0.023
23	н/обн	0.025
24	0.007	0.025
25	н/обн	0.022
26	0.006	0.031
27	н/обн	0.036
28	н/обн	0.028
29	н/обн	0.022
30	н/обн	0.050
31	0.008	0.038
32	н/обн	0.031
33	0.010	0.055

Литература

Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья.. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2010. – 292 с.

Мамьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В. Возможности атомно-абсорбционного спектрометра РА-915+ с Зеэмановской коррекцией неселективного поглощения для определения ртути в различных средах // Аналитика и контроль, 2001. Т. 5. № 4. С. 375-378.

Фурсов В.З. Ртуть – индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. – Москва: Недр, 1977. – 144 с.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ЗАДАЧАХ ГЕОХИМИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аношин^{1,2} Г.Н., Заякина¹ С.Б.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,

г. Новосибирск, e-mail: zayak@uiggm.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

В области физических и химических наук значительные усилия направлены на исследования, связанные с определением и созданием условий и процессов, при которых образуются и стабильно существуют наночастицы благородных металлов (БМ). В современной геологии и геохимии одно из наиболее развивающихся направлений связано с изучением природных микро- и наночастиц БМ. Наночастицы и «нанопроцессы» играют значительную роль в различных геологических процессах [Жмодик и др., 2007]. Большое внимание исследователей к наноразмерной форме нахождения элементов в природе не случайно еще и потому, что этот класс «соединений» оказался наиболее слабо изученным.

Данные о составе и структуре наночастиц позволяют получить новую информацию о геологических процессах и условиях формирования полезных ископаемых. Изучение нахождения благородных металлов в горных породах и рудах в виде наночастиц требует разработки новых прецизионных инструментальных методов анализа.

Разработанный нами кинетический спектральный способ (КСС), на который получен патент [Патент РФ №2357233., 2007], является дальнейшим развитием известного сцинтилляционного метода на основе применения системы регистрации спектров с высоким временным разрешением. Метод КСС дает принципиально новые возможности для геохимических исследований. С его помощью можно одновременно определять массы частиц БМ, концентрацию микропримесей в пробе, распределения элементов в пробе.

Нами применялась экспериментальная установка, состоящая из дугового двухструйного плазмотрона ДДП и двух спектрографов ДФС-8 и ДФС-458С, позволяющая проводить атомно-эмиссионный анализ двумя способами: обычным интегральным и разработанным кинетическим.

Метод позволяет проследить кинетику поступления микропримесей пробы в плазму и установить корреляцию отдельных групп сигналов с минеральным составом пробы. Установив зависимости интенсивности и длительности аналитического сигнала от концентрации исследуемого элемента, можно рассчитать массу частиц БМ.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-05-01130а и № 12-05-00832а

Литература

Жмодик С. М., Аношин Г. Н., Заякина С. Б. и др. Роль наночастиц в геологических процессах рассеяния и концентрации благородных и редких элементов // Наука и нанотехнологии. Материалы научной сессии Президиума СО РАН. Новосибирск. 2007. С. 208-226.

Патент РФ №2357233.. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы / Заякина С. Б., Лабусов В. А., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н. // заявка №2007124240/28(026399) положительное решение от 27.11.2008, дата подачи заявки 27.06.2007.

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМАЗОНИТОВ ПРИБАЙКАЛЯ И КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Белозерова О.Ю., Макагон В.М.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: obel@igc.irk.ru

Решение минералогической задачи по изучению характера распределения элементов в амазонитах, исследованию микроструктуры матрицы и выделившихся из неё фаз и включений, а также получение аналитических данных по определению их состава невозможно без локальных методов исследования вещества. Перспективным с этой точки зрения является рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА).

В данной работе представлены результаты исследования амазонит-пертитов из докембрийских пегматитов Кольского полуострова и палеозойских пегматитов Прибайкалья методом РСМА. Эти пегматиты относятся к редкометалльно-редкоземельной формации низких начальных давлений. Первые из них составляют фтор-тантал-иттриевый эволюционный ряд, а вторые – ниобий-редкоземельный. Изучены образцы амазонита из пегматитовой жилы 19 горы Плоской (Кейвы, Кольский полуостров) и пегматитовых жил Прибайкалья (рудник Слюдянка, копь Кабера и Приольхонье, жилы Улан-Нура и Нарин-Кунты), описанных в работе [Шмакин и др., 2007]. Цель исследования – установить особенности состава амазонита и распределения редких элементов в его образцах из редкометалльно-редкоземельных пегматитов различных регионов России.

На рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) с помощью энергодисперсионного и волновых спектрометров разработана методика РСМА амазонитов на основные (Na, Al, Si, K) и примесные (Rb, Cs, Pb) элементы. Оптимальные условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала подобраны с учётом зависимостей интенсивности (для основных) и пределов обнаружения (для примесных) определяемых элементов от ускоряющего напряжения, тока зонда и времени измерения.

Образцы для исследования приготовлены в виде запрессовок в эпоксидной смоле и отполированы послойно с помощью абразивных материалов до достижения удовлетворительной поверхности, требуемой для анализа [Павлова и др., 2000]. Для обеспечения электропроводности исследуемых объектов на их поверхность наносили пленку углерода толщиной 20-30 нм [Рид, 2008] методом напыления в вакууме.

В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных, обратно рассеянных электронах и в рентгеновских характеристических лучах изучено распределение элементов по поверхности исследуемых объектов. Оценены размеры и формы выделения минеральных фаз по основной матрице образцов, однородность их распределения.

Фазовый состав матрицы и минеральных фаз предварительно был изучен с помощью энергодисперсионного спектрометра. Спектры рассчитаны и обработаны по программе полуколичественного анализа Programme of Semiquantitative Analysis программного обеспечения ЭДС микроанализатора Superprobe JXA-8200.

Количественные определения химического состава проведены сканированием площадей поверхности зерен по взаимно перпендикулярным линейным горизонтальным и вертикальным профилям на волновых спектрометрах при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, экспозиции съемки 10 с для (Na, Al, Si, K) и 120 с для (Rb, Cs, Pb). Диаметр зонда варьировали от 1 до 10 мкм, учитывая размер исследуемых объектов. Длина каждого профиля в среднем составляла от 1000 до 2000 мкм в зависимости от размера самого зерна. Шаг сканирования 10-50 мкм. Размер включений оценивали в режиме растрового электронного микроскопа с погрешностью менее 10 % относительных.

Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержания определяемых элементов выполнен ZAF-методом по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора Superprobe JXA-8200. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав минеральных фаз и включений в амазонитах (мас. %).

Образец амазонита	Определяемые элементы в оксидной форме									Примечание	
	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Rb ₂ O	Cs ₂ O	PbO	Σ		
Кольский полуостров	1	0.51	15.18	18.44	64.28	н.о.	0.36	<0.1	2.02	100.85	Матрица
		0.45	16.00	18.09	65.18	0.17	0.29	<0.1	0.60	100.82	Матрица
		0.30	15.18	18.53	63.84	н.о.	0.27	<0.1	3.16	101,34	Светлая фаза
		0.40	15.51	18.08	63.60	н.о.	0.10	< 0.1	2.89	100.63	Включение
		0.26	15.15	18.26	63.01	н.о.	0.21	< 0.1	2.84	99.78	Светлая фаза
		0.37	15.20	18.40	62.93	н.о.	< 0.1	< 0.1	2.77	99.82	Светлая фаза
		0.11	8.45	20.06	48.85	9.09	0.63	0.13	7.40	94.71	Включение
	2	0.55	15.71	18.36	63.80	<0.1	<0.1	<0.1	0.73	99.36	Матрица
		0.45	15.81	18.19	64.19	< 0.1	н.о.	< 0.1	0.56	99.26	Матрица
		6.42	0.15	20.18	70.37	<0.1	н.о.	<0.1	0.20	97.32	Альбит
		0.42	15.78	18.47	63.19	н.о.	0.14	0.13	0.77	98.91	Включение
		0.39	10.77	17.65	54.31	<0.1	0.15	0.18	9.24	92.72	Включение
		2.14	9.44	19.48	64.91	1.42	<0.1	3.80	0.99	102.27	Включение
		0.30	13.48	19.28	61.76	0.11	0.22	0.16	4.43	99.73	Включение
0.27	10.81	19.98	55.68	<0.1	<0.1	<0.1	16.56	103.38	Включение		
0.24	14.48	16.28	60.46	9.91	<0.1	<0.1	0.58	102.08	Включение		
Прибайкалье	3	0.45	15.15	18.44	64.37	<0.1	0.57	<0.1	0.26	99.37	Матрица
		0.42	15.40	18.11	64.79	<0.1	0.65	<0.1	0.30	99.79	Матрица
		1.02	12.68	18.08	60.24	3.86	1.04	2.54	0.29	99.74	Включение
		0.91	9.23	18.52	56.18	9.85	0.88	5.75	0.26	101.59	Включение
		1.75	5.77	15.53	49.22	19.47	0.77	9.84	<0.1	102.43	Включение
		0.32	13.34	17.86	59.49	<0.1	0.83	<0.1	4.12	96.07	Включение
		0.36	15.05	18.04	64.45	<0.1	1.14	0.11	0.33	99.54	Включение
		1.02	11.60	17.39	65.68	3.61	0.73	1.93	0.31	102.27	Включение
		1.98	11.54	17.71	63.59	2.12	0.83	1.33	0.40	99.50	Включение
		0.51	6.58	17.91	62.60	2.91	0.62	<0.1	10.83	102.05	Включение
		2.71	9.43	17.67	61.58	5.50	0.88	3.40	0.26	101.43	Включение
	2.31	12.60	17.87	64.24	1.48	0.99	0.14	2.22	101.85	Включение	
	4	0.29	15.71	18.26	64.90	<0.1	0.60	0.22	<0.1	100.10	Матрица
		0.42	15.91	18.29	64.04	н.о.	0.60	0.22	0.10	99.57	Матрица
		0.25	15.61	18.08	62.46	0.18	0.44	0.19	0.69	97.91	Включение
		0.39	16.17	20.39	64.57	<0.1	0.62	0.15	0.11	102.41	Включение
		0.37	15.35	18.56	64.56	<0.1	0.58	0.23	1.83	101.49	Включение
		0.48	13.60	18.64	63.60	<0.1	0.52	0.34	3.03	100.24	Включение
		0.39	15.40	18.43	64.75	<0.1	0.59	0.26	0.11	99.94	Светлая фаза
		0.20	14.46	17.54	59.82	9.29	0.51	0.19	0.11	102.11	Включение
1.05		10.53	20.41	62.01	1.65	0.58	5.73	0.13	102.10	Включение	
5	0.38	15.89	18.43	65.37	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	100.16	Матрица	
	0.82	14.45	18.94	63.42	<0.1	<0.1	<0.1	0.442	98.16	Включение	
	0.49	13.35	21.37	58.89	4.80	0.51	0.13	0.10	99.65	Включение	
	0.20	15.02	17.43	58.27	<0.1	<0.1	н.о.	5.57	96.65	Включение	

Примечание. 1, 2 – г. Плоская, Кейвы, Кольский полуостров: 1 – голубой амазонит, 2 – зеленый амазонит; 3 – рудник Слюдянка, копь Кабера; 4, 5 – Приольхонье: 4 – Улан-Нур, ж. Западная, 5 – Нарин-Кунта; н.о. – не обнаружено (обозначает отсутствие значений).

Метрологические характеристики методики анализа оценены на образцах сравнения известного состава, аттестованных как стандартные образцы предприятий в Объединенном институте геологии, геофизики и минералогии СО РАН (Новосибирск), и удовлетворяют

требованиям, предъявляемым ко 2-й категории анализов [ОСТ 41-08-212-04, 2004; ОСТ 41-08-265-04, 2004]. Правильность определения низких содержаний Rb, Cs, Pb в исследуемых образцах определяли путём сопоставления данных РСМА с результатами независимых методов спектрального и химического анализов.

Неоднородность распределения примесных элементов в матрице амазонитов и минеральных фазах дополнительно была изучена картированием в режиме растрового электронного микроскопа в обратно рассеянных электронах и в характеристическом рентгеновском $RbL\alpha$ -, $CsL\alpha$ - и $PbM\alpha$ - излучении.

Результаты исследований показали, что основу всех исследуемых амазонитов составляет калиевый полевой шпат. По его матрице во всех образцах наблюдаются темные, светлые минеральные фазы и яркие, ограненные включения различной формы и размеров. Размер выделяемых фаз и включений изменяется от 2 до 100 микрон. Основной состав матрицы всех исследуемых образцов достаточно однороден по содержанию калия, натрия, алюминия, кремния. Примесные элементы (Rb, Cs, Pb) распределены в ней неравномерно и присутствуют в различном процентном соотношении. Минеральные фазы и включения в образцах амазонитов выражены более разнообразным составом. Так, в амазонитах Кольского полуострова наблюдаются фазы и включения с высокими содержаниями оксида свинца, изменяющимися от 0.5 до 16 мас. %. Содержания рубидия определены в них на уровне предела обнаружения. Цезий не обнаружен, за исключением единичных значений. Содержания оксида железа определены только в некоторых включениях и изменяются от 0.1 до 10 мас. %. Амазониты Прибайкалья характеризуются включениями с более высокими содержаниями редких щелочных элементов, а также Fe, изменяющимися в различном процентном соотношении. Содержания PbO изменяются от 0.3 до 11; Rb_2O от 0.4 до 1; Cs_2O от 0.2 до 10; FeO от 0.2 до 19 мас. %.

Таким образом, по данным рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа удалось выявить неоднородность состава как основной матрицы амазонитов, так и включений в ней, а также в целом изучить особенности распределения редких элементов в образцах амазонита из редкометалльно-редкоземельных пегматитов различных регионов России.

Литература

ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – Москва, 2004. – 24 с.

ОСТ 41-08-265-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль точности (правильности и погрешности) результатов количественного химического анализа. – Москва, 2004. – 80 с.

Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. Новосибирск: Наука, 2000. 223 с.

Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.

Шмакин Б.М., Загорский В.Е., Макагон В.М. Гранитные пегматиты. Т.4. Редкоземельные пегматиты. Пегматиты необычного состава. – Новосибирск. Наука. 2007. – 432 с.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ ОСНОВНОЙ МАССЫ КИМБЕРЛИТОВ МЕТОДОМ РСМА

Суворова Л.Ф., Яковлев Д.А., Костровицкий С.И.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: lsuvor@igc.irk.ru

Введение

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) является основным методом исследования макрокомпонентного состава минералов кимберлитов, являющихся основным источником алмазов. Первичным объектом анализа являются аксессуарные минералы, так называемые минералы-индикаторы алмазов: гранаты, пироксены, ильмениты и шпинели. Определение состава минералов основной массы кимберлитов также важно для оценки потенциальной алмазоносности кимберлитовых пород.

Аппаратура и методы исследования

Разработана методика исследования основной массы кимберлитов на микроанализаторе JXA-8200 (Jeol, Japan), снабженном растровым электронным микроскопом, ЕД системой с SiLi детектором с разрешением 133 еВ на Mn_{Ka} - линии и пятью волновыми спектрометрами. Условия возбуждения и регистрации аналитических сигналов следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 2-20 нА, диаметр пучка электронов 1-10 мкм в зависимости от анализируемого объекта. Материалом для исследования служили аншлифы пород из кимберлитовых трубок Якутской провинции.

Изучение породы во вторичных и обратно рассеянных электронах и полуколичественный анализ состава минералов на ЕД спектрометре позволили установить, что размер зерен минералов основной массы кимберлитов варьирует от нескольких микрон до десятых долей миллиметра, кимберлиты состоят из следующих минералов: оливин, монтичеллит, флогопит, серпентин, хлорит, ильменит, перовскит, апатит, шпинели, карбонаты, сульфиды. Специфическая черта минералов основной массы – их гетерогенность и зональность состава. Перовскиты, флогопиты, апатиты и карбонаты, как правило, обогащены редкими элементами. Количественное соотношение минералов в породе устанавливалось с помощью программы картирования (МАР-анализ). На рис. 1 представлены результаты МАР-анализа кимберлита трубки Айхал. Количественное соотношение минералов в породе определяется по шкале яркости на изображении в обратно-рассеянных электронах.

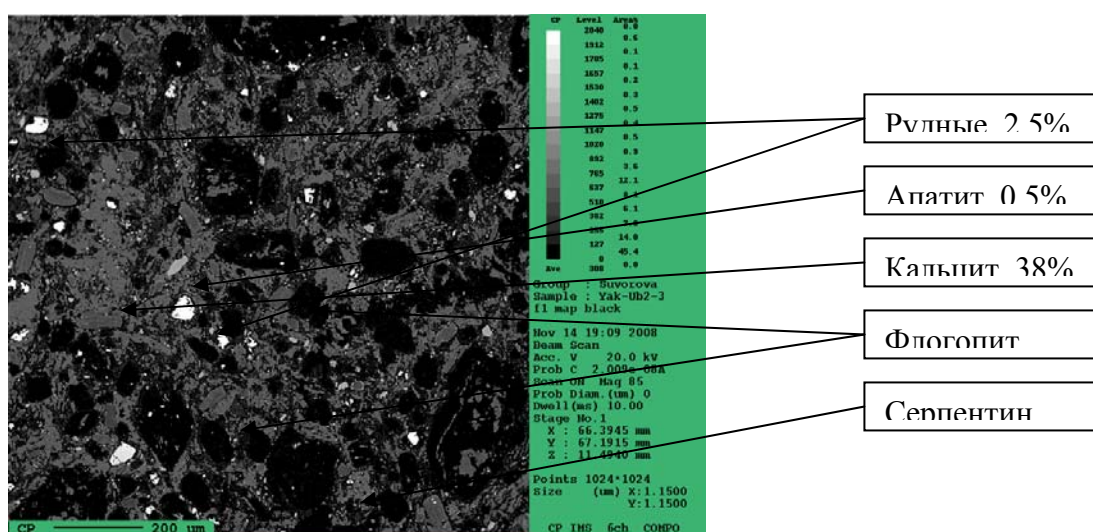


Рис. 1. МАР-анализ кимберлита трубки Айхал. Изображение в обратно-рассеянных электронах. Соотношение минералов в породе определяется по цвету на шкале (Area,%)

Химический состав минералов определялся на волновых спектрометрах. Определялись концентрации оксидов следующих элементов: F, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe,

Ni, Zn, Nb, Sr, Ba, La, Ce, Nd. В качестве аналитических сигналов выбирались Ka- или La-линии определяемых элементов. Фоновый сигнал регистрировался с обеих сторон от аналитической линии. Коррекция аналитического сигнала на матричные эффекты осуществлялась по фирменной программе (ZAF-метод). Природные минералы, аттестованные как лабораторные образцы сравнения, предварительно проверенные на однородность, использовались как для калибровки методики, так и для определения ее метрологических характеристик (табл.1).

Таблица 1.

Метрологические характеристики методики

Аналит	Химический состав, масс %					
	Гранат С-153		Оливин Ч-1		Хромит 49/68	
	С _{ат.}	JXA-8200	С _{ат.}	JXA-8200	С _{ат.}	JXA-8200
SiO ₂	41.5	41.54±0.21	41	41.17±0.2	0.04	0.04±0.02
TiO ₂	0.04	0.06±0.02		<0.05	0.15	0.14±0.02
Al ₂ O ₃	18.09	18.27±0.17		<0.03	7.5	7.34±0.12
Cr ₂ O ₃	7.41	7.32±0.06		<0.04	62.7	62.82±0.21
FeO	7.61	7.61±0.06	9.49	9.53±0.17	18.32	18.36±0.13
MnO	0.32	0.31±0.03	0.17	0.15±0.016	0.19	0.19±0.04
MgO	21.09	21.38±0.13	49.2	49.08±0.3	11.2	10.56±0.22
CaO	3.4	3.64±0.07	0.07	0.05±0.02		<0.04
Na ₂ O		<0.03		<0.03		<0.03
NiO		<0.04	0.39	0.37±0.03		<0.04

Проверка точности определений при анализе минералов, содержащих редкие элементы, таких, как перовскит, апатит и карбонаты затруднена из-за отсутствия образцов сравнения адекватного состава. Качество анализа этих материалов оценивалось по сумме концентраций всех компонентов в минерале и точности его стехиометрической формулы.

Выводы

Разработана методика исследования минералов основной массы кимберлитов. Методика позволяет изучать распределение в породе минералов основной массы, их количественные соотношения, а также изменения химического состава минералов в зависимости от текстурно-структурных и петрохимических особенностей кимберлитов.

Изучение кимберлитов большинства алмазоносных трубок Якутской провинции показало, что для минералов основной массы алмазоносных кимберлитов характерны следующие типоморфные особенности: широкие вариации состава, зональность, локальная неоднородность, проявления процессов резорбции и замещения. Состав минералов, их химизм связан с петрохимическим типом кимберлитов и зависит от структурно-текстурных особенностей породы, а также от степени проявления вторичных процессов. Степень резорбции оксидных минералов основной массы и значения фугитивности кислорода коррелируют с алмазоносностью кимберлитов. Типоморфизм минералов основной массы позволяет оценить специфику физико-химических условий становления кимберлитов и может использоваться при разработке критериев оценки алмазоносности кимберлитов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ГЕОХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

ПЕТРОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПО ЗОНАМ МАГМАТОГЕННО- ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Артименко М. В.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: greta@igc.irk.ru

Введение. Гидротермальная система является одним из проявлений длительноживущего центра эндогенной активности [Егоров, 1984]. В структурно-геологическом плане почти все высокотемпературные гидротермальные системы полуострова Камчатка тяготеют к грабен-синклиналям. Например, Паужетская гидротермальная система приурочена к Паужетско-Курильской вулcano-тектонической депрессии, являющейся самым южным тектоническим образованием в пределах Южно-Камчатской грабен-синклинали, которая входит в состав Восточно-Камчатского вулканического пояса.

Гидротермальный раствор имеет сложный состав. Все его макрокомпоненты можно разделить условно на группы. Согласно общепринятому представлению, группа летучих компонентов, которые в случае Паужетской гидротермальной системы представлены хлором, серой и углеродом, поставляются из корового магматического очага. Группа петрогенных элементов исследуемой гидротермальной системы представлена натрием, калием, кальцием и магнием, которые могут выщелачиваться в гидротермальный раствор из вмещающих пород. Предполагается, что основным минералом, который контролирует концентрацию натрия в гидротермальном растворе, является Na-полевой шпат. В случае калия – это K-содержащая слюда, для магния – это хлорит или биотит, для кальция – это Са-алюмосиликаты [Giggenbach, 1997]. Катионы этих металлов широко используются в качестве геоиндикаторов, так как легко определяются методами общего химического анализа.

Метод и схема исследования. Формы нахождения натрия, калия, кальция и магния в гидротермальном растворе, а также их количественное содержание, были рассчитаны с помощью программного комплекса Селектор-С, основанного на методе минимизации свободной энергии Гиббса [Чудненко, 2010]. В используемой программе пересчет стандартных термодинамических свойств компонентов водного раствора для повышенных температур и давлений производится с помощью модифицированного уравнения НКФ (Helgeson-Kirkham-Flowers) [Helgeson et al., 1981].

Моделирование гидротермального раствора производилось для трех комбинаций температур и давлений, которые представляют термодинамические условия, возникающие при продвижении гидротермального раствора из глубины к поверхности. 450°C и 600 бар соответствуют зоне первичных гидротерм вблизи магматического очага, который в пределах Паужетской гидротермальной системы предположительно находится на глубине 2-2.5 км [Структура..., 1993]. 200°C и 16 бар соответствуют верхнему водоносному горизонту Паужетского месторождения парогидротерм [Белоусов, 1965]. Условия разгрузки гидротермального раствора на поверхность – это 95°C и 1 бар. Качественный и количественный состав гидротермального раствора был смоделирован на основе данных, полученных с помощью химического анализа пробы воды, отобранной из скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм (табл. 1). В настоящей работе был произведен анализ изменения количественного содержания вычисленных форм нахождения натрия, калия, кальция и магния в зависимости от степени продвижения гидротермального раствора из глубины к поверхности. Кроме того, расчеты были произведены для стандартных условий 25°C и 1 бар.

Анализ поведения соединений натрия. Из петрогенных элементов в хлоридно-натриевых гидротермах Паужетской гидротермальной системы содержится больше всего натрия (табл. 1). По результатам моделирования получилось, что в гидротермальном растворе могут присутствовать катион Na^+ и следующие соединения натрия: NaOH^0 , NaCl^0 , NaHSiO_3^0 и NaSO_4^- . На рис. 1а можно видеть, что первоначальное содержание катиона Na^+

при 450°C и 600 бар, равное 354.86 мг/л увеличивается в 2 раза для других температур и давлений. Увеличение в концентрации претерпевает также гидросиликат натрия NaHSiO_3^0 , начиная с 0.0015 мг/л при 450°C и 600 бар и заканчивая 0.0663 мг/л в стандартных условиях.

Таблица 1

Данные химического анализа пробы воды, отобранной из скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм, в пересчете на 1 кг воды [Artimenko et al., 2012]

Химический элемент	Содержание (моль)
B	2.3×10^{-6}
C	0.000775
Ca	0.00105
Cl	0.03269
K	0.0018
Mg	8.4×10^{-7}
N	0.000034
Na	0.03127
S	0.000816
Si	5.0×10^{-6}
H	111.02
O	55.52

Содержание растворенного NaCl^0 составляет 916.96 мг/л при 450°C и 600 бар, падает в 21 раз при 200°C и 16 бар, в 73 раза при 95°C и 1 бар и в 128 раз при стандартных условиях. Также уменьшается концентрация NaOH^0 , причем примерно такими же темпами. Ион NaSO_4^- ведет себя неоднозначно. Имея первоначальную концентрацию 10.196 мг/л при 450°C и 600 бар, его содержание падает в 2 раза при 200°C и 16 бар и при 95°C и 1 бар. Однако в стандартных условиях его количество восстанавливается до начального уровня.

Анализ поведения соединений калия. В воде, отобранной из скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм калия меньше, чем натрия: $\text{Na/K} = 17$. Расчет показал, что в гидротермальном растворе могут присутствовать следующие формы нахождения калия: K^+ , KSO_4^- , KCl^0 , KOH^0 и KHSO_4^0 . Содержание катионов K^+ увеличивается при всех рассматриваемых термодинамических условиях по сравнению с глубинными условиями примерно на 70% (рис. 1б). Содержание остальных форм нахождения калия в растворе уменьшается по мере продвижения гидротермального раствора к поверхности. Так, концентрация иона KSO_4^- при 450°C и 600 бар составляет 53.57 мг/л. При 200°C и 16 бар ее меньше в 12 раз, при 95°C и 1 бар – в 45 раз, в стандартных условиях – в 81 раз. Количество KCl^0 при 450°C и 600 бар составляет 29.7 мг/л. При 200°C и 16 бар хлорида калия уже меньше в 70 раз, при 95°C и 1 бар – меньше примерно в 600 раз, а при стандартных условиях – в 3230 раз. Резкое уменьшение в концентрации при подъеме гидротермального раствора из глубины на поверхность претерпевает также KOH^0 . Не приведено на графике соединение KHSO_4^0 , так как его содержание только на глубине при высоких значениях температуры и давления составляет 0.22 мг/л, а затем при понижении температуры и давления резко падает до незначительных количеств.

Анализ поведения соединений кальция. Соотношение общего натрия и кальция в отобранной пробе воды из скважины ГК-3 составляет $\text{Na/Ca} = 30$. По оценкам Simmons, Christensen [1994] кальций присутствует как в глубинном гидротермальном флюиде, так и во вторичных гидротермах вблизи земной поверхности. Наши расчеты показали, что в гидротермальном растворе кальций может присутствовать как катион Ca^{+2} и в виде следующих соединений: CaOH^+ , CaSO_4^0 , CaCO_3^0 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, CaCl^+ , CaCl_2^0 , CaHSiO_3^+ . Катион кальция ведет себя аналогично катионам натрия и калия. Его содержание резко

увеличивается (в 383 раза) в условиях верхнего водоносного горизонта по сравнению с глубинными условиями, где его расчетная концентрация составляет 0.55 мг/л. При разгрузке гидротермы на поверхность количественное содержание Ca^{+2} продолжает увеличиваться, но темпы этого увеличения уже не такие большие – примерно в 2 раза по сравнению с верхним водоносным горизонтом (рис. 1в).

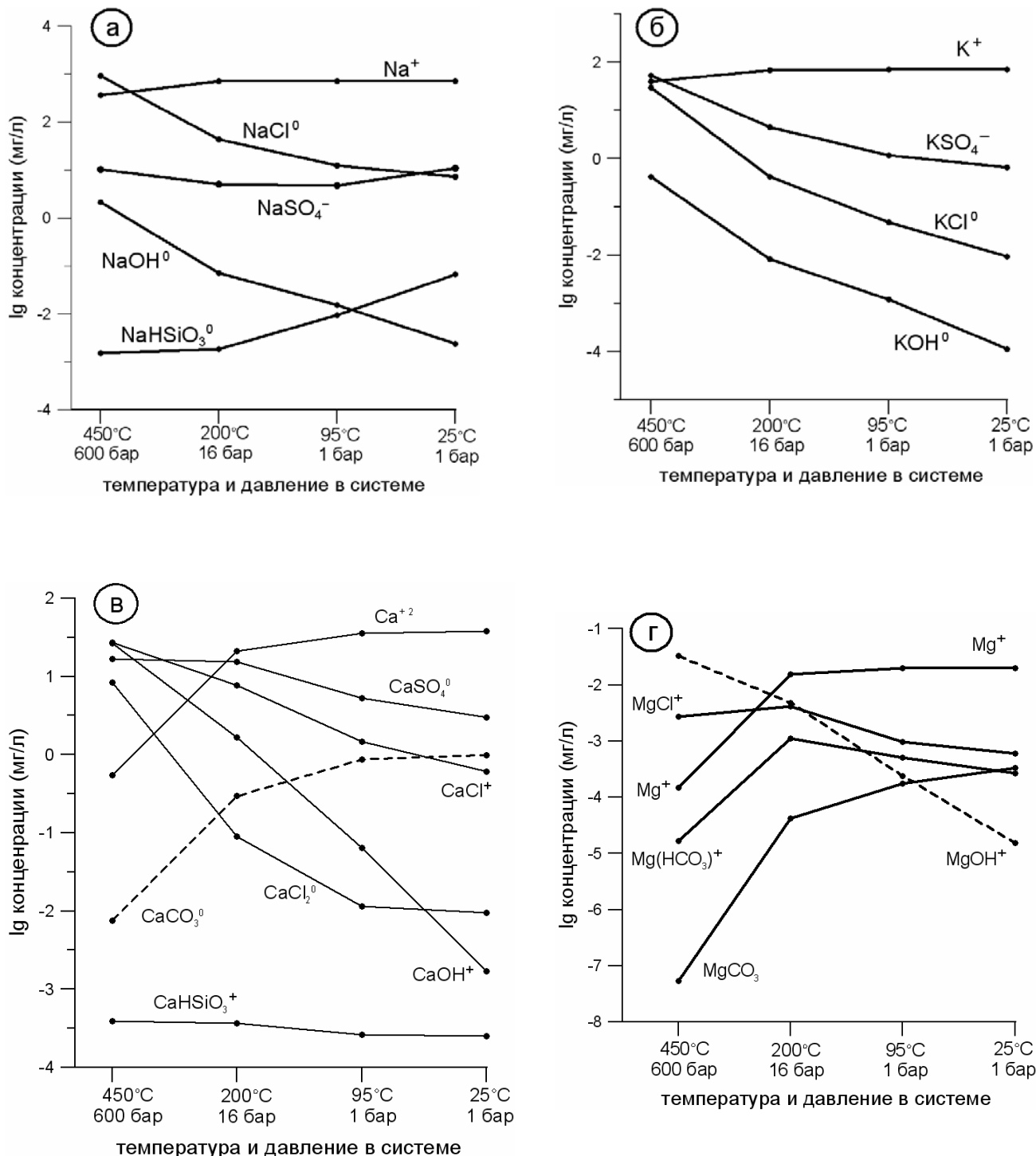


Рис. 1. Зависимость количественного содержания форм нахождения петрогенных элементов (а – натрия, б – калия, в – кальция, г – магния) в гидротермальном растворе от термодинамических условий зон Паужетской гидротермальной системы.

Из всех вычисленных соединений кальция увеличение в концентрации по мере продвижения гидротермального раствора к поверхности претерпевает только растворенный

CaCO_3^0 . Остальные вычисленные соединения кальция CaSO_4^0 , CaCl^+ , CaCl_2^0 и CaOH^+ , имея на глубине значимые значения концентрации, по мере продвижения к земной поверхности испытывают уменьшение в количественном содержании с разной степенью темпов этого уменьшения для каждого из них. Только CaHSiO_3^+ ведет себя обособленно: его концентрация крайне незначительна и составляет 0.0004 мг/л на глубине, а по мере движения гидротермального раствора вверх – лишь незначительно падает.

Анализ поведения соединений магния. По оценкам Gunnlaugsson, Arnórsson [1982] хлоридные гидротермы с рН, близким к нейтральному, обычно обеднены магнием. Действительно, магния в 37221 раза меньше, чем натрия, в пробе воды, отобранной из скважины ГК-3. Программа вычислила, что в гидротермальном растворе могут находиться катион Mg^{+2} и следующие соединения магния: MgOH^+ , MgCl^+ , MgCO_3^0 и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$, а также незначительное количество MgHSiO_3^+ .

Не наблюдается отличий от вышерассмотренных катионов и в поведении катиона магния. Имеющаяся на глубине концентрация Mg^{+2} (0.00015 мг/л) резко увеличивается на два порядка при достижении гидротермальным раствором верхнего водоносного горизонта и при дальнейшем подъеме продолжает слегка повышаться (рис. 1г). Резкое увеличение в количественном содержании наблюдается также для MgCO_3^0 . Содержание $\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$ и MgCl^+ сначала при подъеме гидротермального раствора из глубины в верхний водоносный горизонт увеличивается, а затем при достижении гидротермальным раствором земной поверхности начинает уменьшаться. Уменьшение концентрации от глубины к поверхности в стабильном темпе зафиксировано только для MgOH^+ .

Заключение. В результате термодинамического моделирования состава гидротермального раствора были выявлены закономерности изменения концентраций форм нахождения петрогенных элементов в зависимости от температуры и давления следующих зон магматогенно-гидротермальной системы: глубинных хлоридно-натриевых первичных гидротерм вблизи корового магматического очага, вторичных гидротерм верхнего водоносного горизонта вблизи земной поверхности и разгрузки гидротермального раствора на поверхности.

Литература

- Белоусов В.И. Геологическое строение Паужетского месторождения высокотермальных вод // Паужетские горячие воды на Камчатке. – М.: Наука, 1965. – С. 23-30.
- Егоров О.Н. Центры эндогенной активности (вулканические системы). – М.: Наука, 1984. – 166 с.
- Структура гидротермальной системы. – М.: Наука, 1993. – 298 с.
- Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Гео, 2010. – 287 с.
- Artimenko M.V., Koroleva G.P., Chudnenko K.V. Geochemical modeling of a hydrothermal system of the Pauzhetka geothermal production field. Proceedings, Thirty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, California, January 30-February 1, 2012, SGP-TR-194. P. 1-8.
- Giggenbach W. F. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems // Geochemistry of hydrothermal ore deposits. – New York: John Wiley, 1997. P. 737-796.
- Gunnlaugsson E., Arnórsson S. The chemistry of iron in geothermal systems in Iceland. // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 1982. V. 14. P. 281-299.
- Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb // Amer. J. Sci. 1981. V. 281. P. 1249-1516.
- Simmons S., Christenson B. Origins of calcite in a boiling geothermal system // Amer. J. Science. 1994. V. 294. P. 361-400.

СОЗДАНИЕ ПРИНЦИПОВ И МЕТОДОВ ПОДХОДА К ФОРМИРОВАНИЮ КОМПЬЮТЕРНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ СИСТЕМЫ «ОЗ. БАЙКАЛ – ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА (ПОТОКИ)»

Астраханцева О.Ю.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: astra@igc.irk.ru

Важнейшая теоретическая проблема гидрогеохимии – изучение механизма процессов формирования химического состава природных вод континентальных водоемов, а так же прогнозирование качества вод при различных режимах их эксплуатации.

Цель наших исследований – создание имитационных моделей процессов формирования химического состава природных вод оз. Байкал методами компьютерного физико-химического моделирования.

Средство для такого исследования существует – алгоритм физико-химического моделирования эволюции системы локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп фаз [Кулик и др., 1992; Чудненко, 2007] с положенной в его основу теорией стабильных стационарных мегасистем [Карпов, 1981] и универсальный инструмент для решения широкого круга задач физико-химического моделирования – программный комплекс «Селектор». Учитывая, что исследования физико-химических свойств системы «оз. Байкал–окружающая среда (потоки)» методом компьютерного физико-химического моделирования еще никем ранее не проводились, перед исследователями была поставлена задача разработать принципы и методы подхода к формированию компьютерных физико-химических моделей системы «оз. Байкал–окружающая среда (потоки)».

Формирование моделей начинается с начального этапа – геолого-геохимической модели сложной системы «оз. Байкал–потоки», создание которой обуславливает необходимость определения баланса масс–количества вещества в водах озера и потоках, поступающих и вытекающих из озера, и установления особенностей миграции и аккумуляции компонентов, поступающих в озеро с потоками. В связи с этим были поставлены следующие задачи: 1) провести рациональное районирование: выделить равновесные системы в озере Байкал – резервуары со стабильными физико-химическими параметрами (температурой, давлением, химическим составом), обменивающиеся потоками вещества и энергии; 2) создать водную балансовую модель всех потоков и систем мегасистемы «Оз. Байкал»; 3) составить информационную модель для объектов исследования: установить состояние природного фона систем и потоков мегасистемы «Озеро Байкал» в отрезок времени, предшествующий активным антропогенным нагрузкам; 4) рассчитать химические балансы всех резервуаров и потоков мегасистемы «Оз. Байкал»; 5) создать базы данных количества вещества в системах и потоках в г/год и моль/год.

Разработана блок–схема этапов формирования компьютерной физико-химической модели оз. Байкал [Астраханцева, 2003; Астраханцева и др., 2010].

Согласно постулатам химической термодинамики стабильные свойства внутренней среды системы (температуру, давление, химический состав вод, массу) можно определить только в состоянии ее химического и термического равновесия [Gartels, 1960]. В такой открытой системе, как оз. Байкал, равновесному состоянию отвечает термическое равновесие в его водах. Известна модель термодинамической мегасистемы В.И. Верболова с соавторами, которые впервые применили подход к оз. Байкал как к мегасистеме, состоящей из районов – систем с индивидуальными стабильными термическими характеристиками [Верболов и др., 1965]. Эту методологию мы и взяли за основу.

Было определено состояние внутренней среды систем (поверхностных, прибрежных, глубинных, придонных вод пяти резервуаров озера: Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного) мегасистемы «Оз. Байкал» [Астраханцева и др., 2010]. Определен их равновесный фазовый и компонентный состав. Во взятой за основу многорезервуарной термодинамической модели оз. Байкал, по методу термодинамического

анализа водных минеральных систем Р. Гаррелза [Garrels, 1960], через физико-химические параметры проведена оценка геохимического состояния системы оз. Байкал. Рассчитанные химические равновесные модели показали, что характеристики геохимических сред – общая минерализация, характеристики кислотно-основных и окислительно-восстановительных состояний, а также концентрации форм нахождения компонентов в этих водах являются индивидуальными для каждого резервуара. По физико-химическим условиям формирования новообразованного вторичного вещества и характеру геохимической среды озеро Байкал является многорезервуарной системой.

Морфология озера – сложный рельеф дна и, соответственно, перепады глубин – определяет своеобразие и особенности гидродинамических процессов, градиентов температуры, давления, интенсивности водообмена, количества вещества и характер геохимической среды вод и донных отложений во всех пяти его резервуарах: Южном, Селенгинском, Среднем, Ушканьеостровском, Северном.

Озеро Байкал – динамическая мегасистема, работающая в стационарном режиме (постоянство своего неравновесного состояния), состоящая из равновесных термодинамических систем со стабильными физико-химическими характеристиками. Модель степени протекания процесса в глобальной мегасистеме «оз. Байкал–потоки» представляется как совокупность последовательно связанных потоками водного раствора реакторов – резервуаров [Астраханцева и др., 2010]. Стабильность мегасистемы обусловлена локальным равновесием в системах (поверхностные, прибрежные, глубинные, придонные воды) пяти резервуаров оз. Байкал. Объект нашего исследования – мегасистема «оз. Байкал–окружающая среда (потоки)» – совокупность геохимических процессов, происходящих в результате обмена энергией при взаимодействии вещества вод резервуаров оз. Байкал и вещества входящих и выходящих потоков (аэрозоль, дождь+снег, реки, речная взвесь, подземные воды, минеральные воды, приток озерных вод из соседних резервуаров озера, потоки из донных отложений, сток озерных вод в соседние резервуары озера или в реку Ангару, потоки в донные отложения). Стационарных систем (параметры которых не менялись бы со временем) в природе не бывает, но можно выбрать интервал времени, в течение которого система может считаться стационарной, т.е. обладающей временной стационарностью. Годичный цикл климатических характеристик окружающей среды, в которой находится объект нашего исследования (оз. Байкал), обуславливает выбор единицы меры времени – 1 год – время периодически повторяющихся процессов. Следовательно, системы «резервуары оз. Байкал–потоки» сохраняют во времени свои среднегодовые физико-химические характеристики стабильными. Среднегодовые содержания компонентов в системах и потоках мегасистемы «Оз. Байкал–потоки» являются нужными нам химическими составами компонентов, т.е. термодинамическими параметрами. Разработана методика расчета среднегодового химического состава независимых компонентов в потоках и системах для физико-химической модели «Озеро Байкал» [Астраханцева, 2003; Астраханцева и др., 2010]. Существующий разрозненный эмпирический материал по водам, донным отложениям и потокам озера Байкал приведен в систему – на большом фактическом материале установлено состояние природного фона систем и потоков мегасистемы «Озеро Байкал» в отрезок времени, предшествующий активным антропогенным нагрузкам, – созданы среднегодовые базы данных по содержанию в мг/л и моль/кг макро-, микро-, биогенных элементов и органического вещества (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al , Si , Mn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , H^+ , O_2 , As , B , Cr , Cu , Cd , Hg , Pb , Sr , Zn , Co , U , V , Br , Rb , Mo , $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$, $\text{P}_{\text{орг}}$, $\text{S}_{\text{орг}}$, CO_2 , Ti) в системах и потоках многорезервуарной системы «Оз. Байкал» [Астраханцева, 2002, 2004];

Рассчитаны морфометрические характеристики резервуаров оз. Байкал [Астраханцева, 2007а], проведена количественная оценка масштабов движения подземных вод в земной коре водосборных бассейнов резервуаров озера, которая позволила оценить масштабы подземного химического выноса [Астраханцева, 2007]; оценена интенсивность водообмена в резервуарах и водные балансы потоков, впадающих и вытекающих из резервуаров [Астраханцева,

Глазунов, 2008], оценена внутренняя нагрузка – потоки из донных отложений и потоки в донные отложения в резервуарах [Астраханцева и др., 2009].

Выявлено среднее значение постоянной времени обмена вод для каждого резервуара: в Северном резервуаре – около 386 лет; в Ушкуньеостровском – около 129 лет; в Среднем – около 287 лет; в Селенгинском – около 25 лет; в Южном – около 96 лет [Астраханцева, Глазунов, 2008]. Водообмен – неотъемлемый фактор формирования химического состава воды, который определяет время взаимодействия воды с горными породами и органическим веществом и контролирует направленность взаимодействия в системах «воды резервуаров оз. Байкал–потоки». Чем больше величина времени обмена вод в резервуарах, тем большее количество компонентов, поступающих в резервуар и вступающих во взаимодействие с веществом вод резервуара связывается – вступает в реакции комплексообразования, переходит из растворенной в твердую фазу и остается в резервуаре. Самое большое количество рассеивающихся компонентов (мигрирующих только одним способом – в растворенных формах) и легко выносящихся из резервуара – в Селенгинском резервуаре, и, наоборот, в Северном резервуаре количество связанных компонентов, перемещающихся в растворенной и твердой фазе, наибольшее.

На данном этапе исследования рассчитаны химические балансы резервуаров и потоков мегасистемы «Оз. Байкал», созданы базы данных количества вещества в системах и потоках в г/год [Астраханцева и др., 2010-2012], сделаны следующие выводы.

Основные источники вещества – потоки – в резервуарах генетически разные.

Кроме внешних прихода и расхода вещества в резервуар и из резервуара в Южном, Селенгинском, Среднем, Ушкуньеостровском, Северном резервуарах существуют внутренние нагрузки (большие в четырех резервуарах и ничтожная в Селенгинском). Потоки из донных отложений в резервуарах являются основными поставщиками биогенных элементов, органического вещества, катионов, группы микроэлементов.

В каждом резервуаре определен круг компонентов, совершающих биогеохимические круговороты в водах резервуара [Астраханцева и др., 2010-2012].

С точки зрения химического взаимодействия установлены следующие группы компонентов: активные – существуют в водах резервуара во взвешенных и растворенных формах, основное их количество приходит в растворенных формах с потоком из донных отложений и полностью вступает в реакции комплексообразования; умеренно активные компоненты – существуют в водах резервуара во взвешенных и растворенных формах, поступают в резервуар с внешними и внутренними потоками, в разной степени вступают в реакции комплексообразования; инертные компоненты – не участвуют в реакциях комплексообразования, в водах резервуара находятся и мигрируют только в растворенных формах, поэтому легко выносятся из резервуара. Остальные компоненты перемещаются и в растворенной и в виде твердой фазы, но с различным для каждого элемента соотношением растворенных и твердых фаз [Астраханцева и др., 2010-2012]. Установлены пути миграции компонентов в резервуарах оз. Байкал [Астраханцева и др., 2010-2012]. По скорости водной миграции компоненты в резервуарах (от минимальной к максимальной) образуют следующие ряды:

в Южном: (Al, Si, Mn^{2+} , $Fe_{общ}$, NO_3^- , $P_{мин}$, As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, $P_{орг}$, Ti) → (K^+ , Na^+ , $C_{орг}$, $S_{орг}$) → (Mg^{2+} , Cd, Br, Zn, U, $N_{орг}$) → (Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , B, Hg, Sr, Mo);

в Селенгинском: (Mn^{2+} , $Fe_{общ}$, Co, Ti, $P_{мин}$, Rb, As, V) → (Cr, NO_3^- , Al, Si) → (U, Mo, $P_{орг}$, Cd, K^+ , B) → ($N_{орг}$, Pb, Na^+ , Br, Mg^{2+} , $S_{орг}$, $C_{орг}$) → (Ca^{2+} , Sr, Cu, Hg, Cl^- , SO_4^{2-} , Zn, HCO_3^-);

в Среднем: (Al, Si, Mn^{2+} , $Fe_{общ}$, $P_{мин}$, Co, Rb, Ti, NO_3^- , As, Cr, Cu, Cd, Pb, V, $P_{орг}$, U) → (K^+ , Br, $N_{орг}$, $C_{орг}$, $S_{орг}$, Na^+ , Mg^{2+} , B) → (Mo, Ca^{2+}) → (Sr, SO_4^{2-} , Hg, Zn, Cl^- , HCO_3^-);

в Ушкуньеостровском: (Al, Si, Mn^{2+} , $Fe_{общ}$, $P_{мин}$, Co, Ti, Cr, Pb, Cu, NO_3^- , As, V, Rb, $P_{орг}$) → (Zn, Br, Mo, K^+ , Cd, U, $N_{орг}$, Na^+ , Mg^{2+}) → ($S_{орг}$, $C_{орг}$) → (B, Ca^{2+} , Hg, Sr, SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-);

в Северном: (Mn^{2+} , $Fe_{общ}$, $P_{мин}$, Al, Si, Ti, Co, NO_3^- , As, Cr, Cu, V, Cd, Rb, Pb, Br, $P_{орг}$, K, Zn, U) → (Cd, Na^+ , $N_{орг}$, Mg^{2+} , $C_{орг}$, $S_{орг}$, Mo, Ca^{2+}) → (Hg, SO_4^{2-} , Sr, Cl^- , HCO_3^-)

Литература

Астраханцева О.Ю. Принципы создания модели «Мегасистема «Оз. Байкал», база данных // Проблемы земной цивилизации. Сборник статей «Поиск решения проблем выживания и безопасности Земной цивилизации». Вып.6, ч.1. – Иркутск, ASPrint, 2002. С. 72-121.

Астраханцева О.Ю. Создание физико-химической модели «Мегасистема «Оз. Байкал». Выделение полуавтономных подсистем в озере Байкал // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2003. №7. С. 124-129.

Астраханцева О.Ю. База данных химического состава вод и потоков оз. Байкал // Экосистемы и природные ресурсы горных стран. Материалы Первого Междунар. симпоз. «Байкал. Современное состояние поверхностной и подземной гидросферы горных стран». – Новосибирск: Наука. 2004. С. 233-260.

Астраханцева О.Ю. Количественная оценка потока «Подземные воды», впадающего в озеро Байкал, для пяти резервуаров озера Байкал: Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного // Вестник ИрГТУ. 2007. № 3 (31). С.15-21.

Астраханцева О.Ю. Расчет морфометрических характеристик сложной системы «Озеро Байкал» // Вестник ИрГТУ. 2007а. № 4 (32). С.42-49.

Астраханцева О.Ю., Глазунов О.М. Водный баланс мегасистемы «Озеро Байкал». Вестник ИрГТУ. 2008. № 3 (35). С. 148-154.

Астраханцева О.Ю., Тимофеева С.С., Глазунов О.М. Химические балансы пяти резервуаров озера Байкал // Вестник ИрГТУ. 2009. № 1 (37). С. 11-23.

Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Выделение полуавтономных систем в озере Байкал // Вестник ИрГТУ. 2010. № 4 (44). С. 6-16.

Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Южного резервуара озера Байкал // Вестник ИрГТУ. 2011. № 8 (55). С. 16-28.

Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Селенгинского резервуара озера Байкал // Вестник ИрГТУ. 2012. № 1 (60). С. 20-32.

Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Среднего резервуара озера Байкал // Вестник ИрГТУ. 2012. № 3 (62). С. 18-30.

Верболов В.И., Сокольников В.М., Шимараев М.Н. Гидрометеорологический режим и тепловой баланс оз. Байкал. – М.-Л.: Наука, 1965. – 373 с.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. –Новосибирск: Наука. 1981. – 247с.

Кулик Д.А., Чудненко К.В., Карпов И.К. Алгоритм физико-химического моделирования эволюции системы локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп фаз // Геохимия. 1992. № 6. С. 858-879.

Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач Дисс... доктора г.-м. наук. ИрГТУ, 2007. – 385с.

Garrels R.M. Mineral equilibria at low temperature and pressure. – New York: Harper, 1960. – 306 p.

РАВНОВЕСНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГЛУБИННЫХ ВОД РЕЗЕРВУАРОВ ОЗ. БАЙКАЛ

Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: astra@jgc.irk.ru

Методами равновесной термодинамики исследованы формы нахождения элементов в глубинных водах оз. Байкал и проведено их сравнение в системах пяти резервуаров оз. Байкал. Для этого использованы составы изученных независимых компонентов систем «Глубинные воды» пяти резервуаров озера Байкал – исходные векторы мольных количеств [Астраханцева, 2002; 2004] (табл. 1). Все термодинамические свойства газов, зависимых компонентов водного раствора и минералов, параметры состояния НКФ [Johnson et al., 1992; Tanger et al., 1988] взяты из базы данных SPRONS.

Таблица 1

Концентрации компонентов в системах пяти резервуаров озера Байкал

Компо- нент	Резерву- ары	Глубинные		Компо- нент	Резерву- ары	Глубинные		Компо- нент	Резерву- ары	Глубинные	
		моль/кг	мг/кг			моль/кг	мг/кг			моль/кг	мг/кг
К	Южный	2.402·10 ⁻⁵	0.9392	Cl	Южный	1.416·10 ⁻⁵	0.5021	Sr	Южный	1.268·10 ⁻⁶	0.1111
	Селенг.	3.405·10 ⁻⁵	1.331		Селенг.	1.417·10 ⁻⁵	0.5023		Селенг.	2.981·10 ⁻⁶	0.2612
	Средний	3.146·10 ⁻⁵	1.23		Средний	1.416·10 ⁻⁵	0.502		Средний	2.979·10 ⁻⁶	0.2611
	Ушкан.	2.984·10 ⁻⁵	1.167		Ушкан.	1.416·10 ⁻⁵	0.502		Ушкан.	3.14·10 ⁻⁶	0.2751
	Север.	2.505·10 ⁻⁵	0.9792		Север.	1.416·10 ⁻⁵	0.5022		Север.	3.141·10 ⁻⁶	0.2752
Na	Южный	1.331·10 ⁻⁴	3.061	N	Южный	7.135·10 ⁻⁶	0.09994	Zn	Южный	1.137·10 ⁻⁷	7.433·10 ⁻³
	Селенг.	1.737·10 ⁻⁴	3.993		Селенг.	9.47·10 ⁻⁶	0.1326		Селенг.	9.373·10 ⁻⁸	6.129·10 ⁻³
	Средний	1.605·10 ⁻⁴	3.69		Средний	1.186·10 ⁻⁵	0.1661		Средний	9.368·10 ⁻⁸	6.126·10 ⁻³
	Ушкан.	1.523·10 ⁻⁴	3.502		Ушкан.	1.106·10 ⁻⁵	0.155		Ушкан.	9.522·10 ⁻⁸	6.226·10 ⁻³
	Север.	1.278·10 ⁻⁴	2.938		Север.	1.352·10 ⁻⁵	0.1893		Север.	9.524·10 ⁻⁸	6.228·10 ⁻³
Ca	Южный	4.023·10 ⁻⁴	16.13	P	Южный	2.783·10 ⁻⁷	8.62·10 ⁻³	Co	Южный	8.09·10 ⁻¹⁰	4.77·10 ⁻⁵
	Селенг.	3.985·10 ⁻⁴	15.97		Селенг.	2.799·10 ⁻⁷	8.67·10 ⁻³		Селенг.	6.48·10 ⁻¹⁰	3.818·10 ⁻⁵
	Средний	4.021·10 ⁻⁴	16.11		Средний	3.553·10 ⁻⁷	0.01101		Средний	6.47·10 ⁻¹⁰	3.816·10 ⁻⁵
	Ушкан.	3.231·10 ⁻⁴	12.95		Ушкан.	3.657·10 ⁻⁷	0.01133		Ушкан.	7.16·10 ⁻¹⁰	4.217·10 ⁻⁵
	Север.	3.901·10 ⁻⁴	15.64		Север.	8.933·10 ⁻⁷	0.02767		Север.	8.52·10 ⁻¹⁰	5.022·10 ⁻⁵
Mg	Южный	1.364·10 ⁻⁴	3.314	As	Южный	4.021·10 ⁻⁹	3.01·10 ⁻⁴	U	Южный	1.688·10 ⁻⁹	4.017·10 ⁻⁴
	Селенг.	1.364·10 ⁻⁴	3.315		Селенг.	4.021·10 ⁻⁹	3.01·10 ⁻⁴		Селенг.	1.688·10 ⁻⁹	4.019·10 ⁻⁴
	Средний	1.363·10 ⁻⁴	3.313		Средний	4.021·10 ⁻⁹	3.012·10 ⁻⁴		Средний	1.687·10 ⁻⁹	4.016·10 ⁻⁴
	Ушкан.	1.363·10 ⁻⁴	3.313		Ушкан.	4.021·10 ⁻⁹	3.012·10 ⁻⁴		Ушкан.	1.94·10 ⁻⁹	4.619·10 ⁻⁴
	Север.	1.364·10 ⁻⁴	3.314		Север.	4.022·10 ⁻⁹	3.013·10 ⁻⁴		Север.	1.941·10 ⁻⁹	4.62·10 ⁻⁴
Al	Южный	1.303·10 ⁻⁷	3.52·10 ⁻³	B	Южный	8.649·10 ⁻⁷	9.351·10 ⁻³	V	Южный	7.886·10 ⁻⁹	4.017·10 ⁻⁴
	Селенг.	1.8·10 ⁻⁶	0.0486		Селенг.	8.649·10 ⁻⁷	9.351·10 ⁻³		Селенг.	8.874·10 ⁻⁹	4.521·10 ⁻⁴
	Средний	3.479·10 ⁻⁶	0.09388		Средний	8.649·10 ⁻⁷	9.351·10 ⁻³		Средний	8.87·10 ⁻⁹	4.518·10 ⁻⁴
	Ушкан.	3.479·10 ⁻⁶	0.09388		Ушкан.	8.649·10 ⁻⁷	9.351·10 ⁻³		Ушкан.	9.067·10 ⁻⁹	4.619·10 ⁻⁴
	Север.	1.898·10 ⁻⁶	0.05122		Север.	8.649·10 ⁻⁷	9.351·10 ⁻³		Север.	9.759·10 ⁻⁹	4.971·10 ⁻⁴
Si	Южный	3.171·10 ⁻⁵	0.8905	Cr	Южный	8.015·10 ⁻⁹	4.168·10 ⁻⁴	Br	Южный	2.765·10 ⁻⁹	2.209·10 ⁻⁴
	Селенг.	6.007·10 ⁻⁵	1.687		Селенг.	1.15·10 ⁻⁸	5.977·10 ⁻⁴		Селенг.	3.017·10 ⁻⁹	2.411·10 ⁻⁴
	Средний	4.564·10 ⁻⁵	1.282		Средний	1.149·10 ⁻⁸	5.974·10 ⁻⁴		Средний	5.026·10 ⁻⁹	4.016·10 ⁻⁴
	Ушкан.	4.561·10 ⁻⁵	1.281		Ушкан.	1.062·10 ⁻⁸	5.522·10 ⁻⁴		Ушкан.	2.765·10 ⁻⁷	0.02209
	Север.	3.648·10 ⁻⁵	1.024		Север.	1.062·10 ⁻⁸	5.524·10 ⁻⁴		Север.	2.388·10 ⁻⁹	1.908·10 ⁻⁴
Mn	Южный	2.468·10 ⁻⁸	1.36·10 ⁻³	Cu	Южный	1.541·10 ⁻⁸	9.792·10 ⁻⁴	Rb	Южный	9.283·10 ⁻⁹	7.934·10 ⁻⁴
	Селенг.	2.194·10 ⁻⁸	1.21·10 ⁻³		Селенг.	1.565·10 ⁻⁸	9.946·10 ⁻⁴		Селенг.	3.761·10 ⁻⁹	3.215·10 ⁻⁴
	Средний	2.193·10 ⁻⁸	1.21·10 ⁻³		Средний	1.564·10 ⁻⁸	9.94·10 ⁻⁴		Средний	3.759·10 ⁻⁹	3.213·10 ⁻⁴
	Ушкан.	2.193·10 ⁻⁸	1.21·10 ⁻³		Ушкан.	5.53·10 ⁻⁸	3.514·10 ⁻³		Ушкан.	4.505·10 ⁻⁹	3.851·10 ⁻⁴
	Север.	2.925·10 ⁻⁸	1.62·10 ⁻³		Север.	1.818·10 ⁻⁸	1.155·10 ⁻³		Север.	4.583·10 ⁻⁹	3.917·10 ⁻⁴
Fe	Южный	4.496·10 ⁻⁷	0.02511	Cd	Южный	1.03·10 ⁻¹⁰	1.155·10 ⁻⁵	Mo	Южный	9.421·10 ⁻⁹	9.038·10 ⁻⁴
	Селенг.	6.206·10 ⁻⁷	0.03466		Селенг.	2.06·10 ⁻¹⁰	2.311·10 ⁻⁵		Селенг.	6.649·10 ⁻⁹	6.379·10 ⁻⁴
	Средний	6.203·10 ⁻⁷	0.03464		Средний	2.05·10 ⁻¹⁰	2.309·10 ⁻⁵		Средний	6.646·10 ⁻⁹	6.376·10 ⁻⁴
	Ушкан.	6.203·10 ⁻⁷	0.03464		Ушкан.	2.41·10 ⁻¹⁰	2.711·10 ⁻⁵		Ушкан.	7.431·10 ⁻⁹	7.129·10 ⁻⁴
	Север.	5.305·10 ⁻⁷	0.02963		Север.	3.4·10 ⁻¹⁰	3.816·10 ⁻⁵		Север.	9.317·10 ⁻⁹	8.939·10 ⁻⁴
S	Южный	4.354·10 ⁻⁵	1.396	Hg	Южный	1.252·10 ⁻⁹	2.511·10 ⁻⁴	H	Южный	0.00113	1.139
	Селенг.	4.433·10 ⁻⁵	1.422		Селенг.	1.252·10 ⁻⁹	2.512·10 ⁻⁴		Селенг.	0.00124	1.25
	Средний	4.399·10 ⁻⁵	1.411		Средний	1.251·10 ⁻⁹	2.51·10 ⁻⁴		Средний	1.173·10 ⁻³	1.182
	Ушкан.	4.357·10 ⁻⁵	1.397		Ушкан.	1.602·10 ⁻⁹	3.213·10 ⁻⁴		Ушкан.	1.156·10 ⁻³	1.165
	Север.	4.023·10 ⁻⁴	16.13		Север.	4.01·10 ⁻¹⁰	8.035·10 ⁻⁵		Север.	0.0012	1.21
C	Южный	4.412·10 ⁻⁵	1.415	Pb	Южный	1.939·10 ⁻⁹	4.017·10 ⁻⁴	O	Южный	4.397·10 ⁻³	70.35
	Селенг.	1.305·10 ⁻⁵	15.68		Селенг.	2.255·10 ⁻⁹	4.671·10 ⁻⁴		Селенг.	4.391·10 ⁻³	70.25
	Средний	0.00145	17.42		Средний	2.253·10 ⁻⁹	4.669·10 ⁻⁴		Средний	4.441·10 ⁻³	71.06
	Ушкан.	1.397·10 ⁻³	16.78		Ушкан.	2.229·10 ⁻⁹	4.619·10 ⁻⁴		Ушкан.	4.198·10 ⁻³	67.16
	Север.	1.312·10 ⁻³	15.76		Север.	1.939·10 ⁻⁹	4.017·10 ⁻⁴		Север.	3.913·10 ⁻³	62.61

Расчеты проводились с помощью программного комплекса (ПК) Селектор-С [Карпов et al., 1997]. Физико-химическое моделирование глубинных вод резервуаров оз. Байкал представляло расчет химического равновесного состояния систем. Использовано 32 независимых компонента: Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Mn, Fe, S, C, Cl, N, P, H, O, As, B, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Sr, Zn, Co, U, V, Br, Rb, Mo, Ti, e, где e обозначает электрон (электрзарядность компонента). C, N, P, S представлены суммарным количеством минеральной и органической форм. Для всех систем использовался одинаковый набор зависимых компонентов из термодинамических баз данных: a_sprons98.DB (водные компоненты), g_sprons98.DB (газы), s_sprons98.DB (твердые фазы). Общее число зависимых (вероятных) компонентов 246, включая H₂O как растворитель. Газовая фаза включает 6 компонентов. Твердые фазы представлены списком тех минералов, которые потенциально могут присутствовать в равновесии: карбонаты, сульфаты, оксиды и гидроксиды. Моделирование проводилось при среднегодовых температурах каждой системы. Озеро Байкал – открытая система, обменивающаяся с атмосферой веществом и энергией. Учет в модели газов, растворенных в байкальской воде, производится, исходя из следующих предположений. Кислород и углекислый газ участвуют в геологическом и биологическом круговоротах вещества. Следовательно, необходимо знать их количественные характеристики в водах оз. Байкал (аналитические данные) и использовать для построения имитационных моделей термодинамических систем. Газообразный азот важен, прежде всего, тем, что он фиксируется цианобактериями в водах озера и вступает в биологический круговорот. В наших базах данных он представлен как N_{орг} и NO₃⁻. Благородные газы Ne и Ar – химически инертны, в геологическом и биологическом круговоротах вещества не участвуют. Рассчитан полный компонентный состав, включая ионы, сложные нейтральные и заряженные ассоциаты глубинных вод пяти резервуаров оз. Байкал при среднемноголетних, присущих каждой системе температурах (табл. 2). Модели систем оз. Байкал показали, что характеристики кислотно-основных и окислительно-восстановительных состояний геохимических систем, определяемых соответственно величинами pH и Eh, для систем оз. Байкал различаются, также, как и их общая минерализация. Установлено, в виде каких химических соединений независимые компоненты присутствуют в водных системах, все зависимые компоненты образуют ионные пары, причем в нескольких формах, только макрокомпоненты на 99% представлены в виде свободных незакомплексованных ионов. Доминирующая форма серы – SO₄²⁻, углерода – HCO₃⁻. Хлор присутствует в виде иона Cl⁻. У всех биогенных компонентов и микроэлементов, кроме Br, основные формы нахождения в водах Байкала – ионные комплексы. Причем у таких компонентов, как Al, Cu, Cr, Fe, As, P, Hg, U, V, доминирующие формы нахождения в разных системах различаются.

Таблица 2

Содержания форм компонентов в глубинных водах пяти резервуаров оз. Байкал, рассчитанные методом минимизации свободной энергии Гиббса

Резервуар Компоне нт	Глубинные воды									
	Южный		Селенгинский		Средний		Ушканьеостровский		Северный	
	моль/кг	мг/кг	моль/кг	мг/кг	моль/кг	мг/кг	моль/кг	мг/кг	моль/кг	мг/кг
Водный раствор										
Al(OH) ₂ ⁺	1.39x10 ⁻⁹	8.5x10 ⁻⁵	3.26x10 ⁻⁸	1.99x10 ⁻³	5.54x10 ⁻⁸	3.38x10 ⁻³	3.31x10 ⁻⁸	2.02x10 ⁻³	2.15x10 ⁻⁸	1.31x10 ⁻³
Al(OH) ₃ ⁰	6.18x10 ⁻⁸	4.82x10 ⁻³	9.96x10 ⁻⁷	7.77x10 ⁻²	1.85x10 ⁻⁶	0.145	1.59x10 ⁻⁶	0.124	9.18x10 ⁻⁷	7.16x10 ⁻²
Al(OH) ₄ ⁻	6.02x10 ⁻⁸	5.72x10 ⁻³	6.59x10 ⁻⁷	6.27x10 ⁻²	1.37x10 ⁻⁶	0.13	1.68x10 ⁻⁶	0.16	8.57x10 ⁻⁷	8.14x10 ⁻²
V(OH) ₄ ⁻	4.61x10 ⁻⁸	3.63x10 ⁻³	3.08x10 ⁻⁸	2.42x10 ⁻³	3.61x10 ⁻⁸	2.84x10 ⁻³	4.84x10 ⁻⁸	3.82x10 ⁻³	4.32x10 ⁻⁸	3.41x10 ⁻³
VO ₂ ⁻	5.83x10 ⁻⁹	2.49x10 ⁻⁴	3.78x10 ⁻⁹	1.62x10 ⁻⁴	4.61x10 ⁻⁹	1.97x10 ⁻⁴	5.99x10 ⁻⁹	2.56x10 ⁻⁴	5.36x10 ⁻⁹	2.29x10 ⁻⁴
Al(OH) ^{HS2+}	2.36x10 ⁻¹¹	1.04x10 ⁻⁶	8.16x10 ⁻¹⁰	3.59x10 ⁻⁵	1.24x10 ⁻⁹	5.46x10 ⁻⁵	5.24x10 ⁻¹⁰	2.3x10 ⁻⁵	3.82x10 ⁻¹⁰	1.68x10 ⁻⁵
Al ³⁺	7.26x10 ⁻¹³	1.96x10 ⁻⁸	3.57x10 ⁻¹¹	9.63x10 ⁻⁷	5.16x10 ⁻¹¹	1.39x10 ⁻⁶	1.47x10 ⁻¹¹	3.97x10 ⁻⁷	1.21x10 ⁻¹¹	3.27x10 ⁻⁷
AlOH ₂ ⁺	2.36x10 ⁻¹¹	1.04x10 ⁻⁶	8.16x10 ⁻¹⁰	3.59x10 ⁻⁵	1.24x10 ⁻⁹	5.46x10 ⁻⁵	5.24x10 ⁻¹⁰	2.3x10 ⁻⁵	3.82x10 ⁻¹⁰	1.68x10 ⁻⁵
V(OH) ₃ ⁰	8.13x10 ⁻⁷	5.03x10 ⁻²	8.3x10 ⁻⁷	5.13x10 ⁻²	8.24x10 ⁻⁷	0.051	8.11x10 ⁻⁷	5.01x10 ⁻²	8.16x10 ⁻⁷	5.05x10 ⁻²
Br ⁻	2.77x10 ⁻⁹	2.21x10 ⁻⁴	3.02x10 ⁻⁹	2.41x10 ⁻⁴	5.03x10 ⁻⁹	4.02x10 ⁻⁴	2.76x10 ⁻⁷	2.21x10 ⁻²	2.39x10 ⁻⁹	1.91x10 ⁻⁴
CO ₂ ⁰	1.78x10 ⁻⁴	7.84	2.8x10 ⁻⁴	12.3	2.38x10 ⁻⁴	10.5	1.7x10 ⁻⁴	7.5	1.84x10 ⁻⁴	8.1
CO ₃ ²⁻	6.98x10 ⁻⁷	4.19x10 ⁻²	4.78x10 ⁻⁷	2.87x10 ⁻²	5.52x10 ⁻⁷	3.31x10 ⁻²	7.48x10 ⁻⁷	4.49x10 ⁻²	6.36x10 ⁻⁷	3.81x10 ⁻²
CaCO ₃	2.63x10 ⁻⁷	2.64x10 ⁻²	1.8x10 ⁻⁷	0.018	2.05x10 ⁻⁷	2.05x10 ⁻²	2.8x10 ⁻⁷	0.028	2.33x10 ⁻⁷	2.34x10 ⁻²
Ca(HCO ₃) ⁺	4.35x10 ⁻⁶	0.44	4.5x10 ⁻⁶	0.455	4.44x10 ⁻⁶	0.449	4.38x10 ⁻⁶	0.443	4.11x10 ⁻⁶	0.416
Ca ²⁺	3.96x10 ⁻⁴	15.9	3.92x10 ⁻⁴	15.7	3.96x10 ⁻⁴	15.9	3.92x10 ⁻⁴	15.7	3.84x10 ⁻⁴	15.4

Rb ⁺	9.28x10 ⁻⁹	7.93x10 ⁻⁴	3.76x10 ⁻⁹	3.21x10 ⁻⁴	3.76x10 ⁻⁹	3.21x10 ⁻⁴	4.51x10 ⁻⁹	3.85x10 ⁻⁴	4.58x10 ⁻⁹	3.92x10 ⁻⁴
RbOH ⁰	1.36x10 ⁻¹⁶	1.39x10 ⁻¹¹	3.71x10 ⁻¹⁷	3.8x10 ⁻¹²	4.11x10 ⁻¹⁷	4.21x10 ⁻¹²	6.95x10 ⁻¹⁷	7.12x10 ⁻¹²	6.31x10 ⁻¹⁷	6.47x10 ⁻¹²
SO ₄ ²⁻	4.22x10 ⁻⁵	4.05	4.29x10 ⁻⁵	4.12	4.26x10 ⁻⁵	4.09	4.22x10 ⁻⁵	4.05	4.28x10 ⁻⁵	4.11
SiO ₂ ⁰	3.16x10 ⁻⁵	1.9	5.99x10 ⁻⁵	3.6	4.55x10 ⁻⁵	2.73	4.54x10 ⁻⁵	2.73	3.64x10 ⁻⁵	2.18
SrHCO ₃ ⁺	1.16x10 ⁻⁸	1.72x10 ⁻³	2.85x10 ⁻⁸	4.24x10 ⁻³	2.77x10 ⁻⁸	4.11x10 ⁻³	2.91x10 ⁻⁸	4.33x10 ⁻³	2.79x10 ⁻⁸	4.15x10 ⁻³
Sr+2	1.26x10 ⁻⁶	0.11	2.95x10 ⁻⁶	0.259	2.95x10 ⁻⁶	0.259	3.11x10 ⁻⁶	0.273	3.11x10 ⁻⁶	0.273
SrCO ₃ 0	2.67x10 ⁻¹⁰	3.94x10 ⁻⁵	4.33x10 ⁻¹⁰	6.39x10 ⁻⁵	4.89x10 ⁻¹⁰	7.22x10 ⁻⁵	7.08x10 ⁻¹⁰	1.05x10 ⁻⁴	6.03x10 ⁻¹⁰	8.91x10 ⁻⁵
SrCl+	7.08x10 ⁻¹²	8.71x10 ⁻⁷	1.67x10 ⁻¹¹	2.06x10 ⁻⁶	1.65x10 ⁻¹¹	2.03x10 ⁻⁶	1.75x10 ⁻¹¹	2.16x10 ⁻⁶	1.76x10 ⁻¹¹	2.16x10 ⁻⁶
SrOH+	7.6x10 ⁻¹⁴	7.96x10 ⁻⁹	1.24x10 ⁻¹³	1.3x10 ⁻⁸	1.33x10 ⁻¹³	1.39x10 ⁻⁸	2.03x10 ⁻¹³	2.13x10 ⁻⁸	1.82x10 ⁻¹³	1.9x10 ⁻⁸
UO ₂ 2+	5.14x10 ⁻¹³	1.39x10 ⁻⁷	9.45x10 ⁻¹³	2.55x10 ⁻⁷	8.43x10 ⁻¹³	2.28x10 ⁻⁷	4.91x10 ⁻¹³	1.32x10 ⁻⁷	5.93x10 ⁻¹³	1.6x10 ⁻⁷
UO ₃ 0	1.69x10 ⁻⁹	4.83x10 ⁻⁴	1.69x10 ⁻⁹	4.83x10 ⁻⁴	1.69x10 ⁻⁹	4.82x10 ⁻⁴	1.94x10 ⁻⁹	5.55x10 ⁻⁴	1.94x10 ⁻⁹	5.55x10 ⁻⁴
VO ₂ +3	9.8x10 ⁻¹⁶	8.13x10 ⁻¹¹	2.46x10 ⁻¹⁵	2.04x10 ⁻¹⁰	1.94x10 ⁻¹⁵	1.61x10 ⁻¹⁰	9.51x10 ⁻¹⁶	7.89x10 ⁻¹¹	1.35x10 ⁻¹⁵	1.12x10 ⁻¹⁰
VO ₄ -3	5.23x10 ⁻¹⁶	6.01x10 ⁻¹¹	2.66x10 ⁻¹⁶	3.06x10 ⁻¹¹	3.51x10 ⁻¹⁶	4.03x10 ⁻¹¹	6.6x10 ⁻¹⁶	7.59x10 ⁻¹¹	5.76x10 ⁻¹⁶	6.62x10 ⁻¹¹
Zn+2	1.11x10 ⁻⁷	7.27x10 ⁻³	9.23x10 ⁻⁸	6.03x10 ⁻³	9.21x10 ⁻⁸	6.02x10 ⁻³	9.29x10 ⁻⁸	6.08x10 ⁻³	9.32x10 ⁻⁸	6.09x10 ⁻³
ZnCl+	5.75x10 ⁻¹³	5.8x10 ⁻⁸	4.84x10 ⁻¹³	4.88x10 ⁻⁸	4.69x10 ⁻¹³	4.73x10 ⁻⁸	4.79x10 ⁻¹³	4.84x10 ⁻⁸	4.82x10 ⁻¹³	4.86x10 ⁻⁸
ZnCl ₂ 0	1.3x10 ⁻¹⁷	1.77x10 ⁻¹²	1.1x10 ⁻¹⁷	1.5x10 ⁻¹²	1.06x10 ⁻¹⁷	1.44x10 ⁻¹²	1.09x10 ⁻¹⁷	1.48x10 ⁻¹²	1.09x10 ⁻¹⁷	1.49x10 ⁻¹²
ZnO0	1.19x10 ⁻¹²	9.72x10 ⁻⁸	4.59x10 ⁻¹³	3.73x10 ⁻⁸	5.59x10 ⁻¹³	4.55x10 ⁻⁸	1.14x10 ⁻¹²	9.3x10 ⁻⁸	9.07x10 ⁻¹³	7.38x10 ⁻⁸
ZnOH+	2.54x10 ⁻⁹	2.09x10 ⁻⁴	1.45x10 ⁻⁹	1.2x10 ⁻⁴	1.57x10 ⁻⁹	1.29x10 ⁻⁴	2.28x10 ⁻⁹	1.88x10 ⁻⁴	2.04x10 ⁻⁹	1.68x10 ⁻⁴
OH-	3.45x10 ⁻⁸	5.86x10 ⁻⁴	2.31x10 ⁻⁸	3.92x10 ⁻⁴	2.62x10 ⁻⁸	4.46x10 ⁻⁴	3.65x10 ⁻⁸	6.2x10 ⁻⁴	3.25x10 ⁻⁸	5.53x10 ⁻⁴
H+	5.48x10 ⁻⁸	5.52x10 ⁻⁵	8.09x10 ⁻⁸	8.16x10 ⁻⁵	7.22x10 ⁻⁸	7.28x10 ⁻⁵	5.06x10 ⁻⁸	5.11x10 ⁻⁵	5.73x10 ⁻⁸	5.77x10 ⁻⁵
H ₂ O	55.5	1	55.5	1	55.5	1	55.5	1	55.5	1
Взвесь										
SiO ₂	0	0	8.40x10 ⁻⁶	0.505	0	0	0	0	0	0
Минерализация, мг/кг	99.52		105.52		103.95		102.49		98.01	
pH	7.28		7.11		7.16		7.32		7.26	
Eh, вольт	0.82		0.80		0.82		0.81		0.80	
T ⁰ С	3.43		3.6		3.3		3.4		3.47	
P, бар	55.17		26.4		67.59		34.91		35.87	

Несмотря на то, что Байкал – ультрапресное озеро, оно имеет большой диапазон содержаний химических компонентов, и этот диапазон индивидуален для каждого резервуара и систем в этих резервуарах (поверхностных, прибрежных, глубинных, придонных вод, донных отложений). Рассчитанные химические равновесные модели глубинных вод пяти резервуаров оз. Байкал показали (табл. 1, 2), что характеристики геохимических сред – общая минерализация, характеристики кислотно-основных и окислительно-восстановительных состояний, а также концентрации форм нахождения компонентов – в этих водах являются индивидуальными для каждого резервуара.

Литература

Астраханцева О.Ю. Принципы создания модели «Мегасистема «Оз. Байкал», база данных // Проблемы земной цивилизации. Сборник статей «Поиск решения проблем выживания и безопасности Земной цивилизации». Вып.6, ч.1. – Иркутск, ASPrint, 2002. С. 72-121.

Астраханцева О.Ю. База данных химического состава вод и потоков оз. Байкал // Экосистемы и природные ресурсы горных стран. Материалы Первого Междунар. симпоз. «Байкал. Современное состояние поверхностной и подземной гидросферы горных стран». – Новосибирск: Наука. 2004. С. 233-260.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT 92: A software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000° C // Computers and Geosciences. 1992. V. 18. № 7. P. 899-947.

Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms. // American Journal of Science. 1997. V. 297. № 8. P. 767-806.

Tanger J.C.IV, Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes // American Journal of Science. 1988. V. 288. № 1. P. 19-98.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ТЕРМОБАРОГРАДИЕНТНЫХ ПОЛЕЙ ТРАПОВОГО ВУЛКАНИЗМА НОРИЛЬСКОГО РАЙОНА (РОССИЯ)

Беляев Г.М., Юрченко Ю.Ю.

*Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского
(ФГУП «ВСЕГЕИ»), г. Санкт-Петербург,
e-mail: georgy83@yandex.ru, yuri_yurchenko@vsegei.ru*

Общепризнано, что миграция химических элементов является основой непрерывно протекающего круговорота веществ в природе.

Различаются факторы миграции внутренние, зависящие от свойств самого химического элемента (строение его атома, размер, валентность и т.п.), и внешние – соотношение температуры, давления, состава среды (ее щелочность или кислотность, окислительно-восстановительная обстановка и т.п.). В зависимости от природных условий элементы могут иметь различную миграционную способность, но тем не менее эмпирически выделяются элементы с очень высокой миграционной способностью – Cl, Br, I, N, B, K, Na, с высокой – Rb, Ca, Ge, U, Fe, со средней – Al, Si, Mg, TR, низкой – Ti, Zr, Nb, Ta, очень низкой – Cr, Pt, Pd. Качественно миграционная способность оценивается расстоянием, на которое переносится элемент из первичного субстрата, градиентом падения его концентрации, его участием в образовании руд различного генезиса, летучестью или растворимостью его соединений. Миграция химических элементов осуществляется в виде свободных атомов (инертные газы, пары ртути), в виде молекул (азот, кислород, пары воды, галоидно-водородные кислоты), легколетучих галогенидов неметаллов при вулканических извержениях и т.п., в виде ионов (в растворах и расплавах) как простых, так и комплексных и, наконец, в виде коллоидных частиц (золи, илестые частицы и т.д.), т.е. миграция происходит в жидком, газообразном и твердом состоянии и приводит к перераспределению химических элементов, к накоплению одних и удалению других, к их разделению и образованию новых сочетаний.

В данном контексте представляет интерес миграция химических элементов в термобароградиентных полях, т.е. под влиянием вариаций таких интенсивных термодинамических факторов, как температура (Т) и давление (Р).

Объектом исследования явились траппы Норильского района, хорошо изученные в петрохимическом отношении. За основу взята работа А.И. Альмухамедова и А.Я. Медведева [1986], которые констатировали что лавовая толща траппов мощностью более 3 км образовалась в 4 вулканических цикла, охватывающих по времени позднюю пермь (один цикл) и триас (три цикла). Наиболее вариабельны по химическому составу базальты пермского, инициального вулканического цикла, состоящего из трех свит (снизу вверх) – ивакинской, сыверминской и гудчихинской. Особенностью этого цикла является широкое развитие пикритовых разностей базальтов, близких по составу к исходным магмам. Петрогеохимические данные обработаны нами с использованием уравнений породных геотермобарометров [Беляев, Рудник, 1978; Юрченко и др., 2008], рассчитанных М.Ю. Ладыгиной (к.г.-м.н., с.н.с. ФГУП «ВСЕГЕИ») на основе сводки экспериментальных данных применительно к расплавам базальтового состава [Зеленокаменные..., 1988]:

$$P=79-1.09SiO_2-0.48Al_2O_3-0.3FeO-0.16MgO-0.12Na_2O, \text{ мас.}\%, \text{ кбар}$$
$$T^{\circ}C=1647-9SiO_2-161MnO-21MgO-11CaO, \text{ мас.}\%$$

Сравнительный анализ Р-Т условий образования базальтов пермского вулканического цикла Норильского района позволил сделать вывод, что с течением времени изливаются все более глубокие и более нагретые базальтовые лавы:

- ивакинская свита: $P=12.2$ (10-14) кбар, $T^{\circ}C=1160$ (1140-1191);
- сыверминская свита: $P=12.4$ (11-14) кбар, $T^{\circ}C=1219$ (1180-1259);
- гудчихинская свита: $P=15.7$ (13-21) кбар, $T^{\circ}C=1307$ (1183-1492).

Лавы с различными значениями P-T параметров по разному обогащены (+) или обеднены (-) микроэлементами относительно их средних содержаний в породах свиты:

ивакинская свита: (+) Rb, Sr, Ba; (-) V, Cr, Ni, Cu, Zr;

сыверминская свита: (+) V, Cr, Co; (-) Cu, Sr, Ba;

гудчихинская свита: (+) Li, V, Cr, Co, Ni, Cu; (-) Sc, Rb, Sr, Zr, Ba.

Вариации содержаний микроэлементов коррелируются с изменениями P и T исходных расплавов базальтовых магм:

– с повышением P возрастают содержания в лавах V, Cr, Co, Ni, Cu и понижаются содержания TiO₂, P₂O₅, Sc, Rb, Sr, Zr, Ba;

– с повышением T возрастают содержания V, Cr, Co, Ni, Cu и понижаются содержания TiO₂, P₂O₅, Sc, Rb, Sr, Zr и Ba.

То есть, влияние P (глубины зарождения) базальтовых магм и T их выплавления на распределение микроэлементов в конечных продуктах кристаллизации магм одинаково – повышение P и T способствует накоплению в исходных базальтовых расплавах V, Cr, Co, Ni, Cu и обеднению их Ti, P, Sc, Rb, Sr, Zr, Ba (как пример см. рис.).

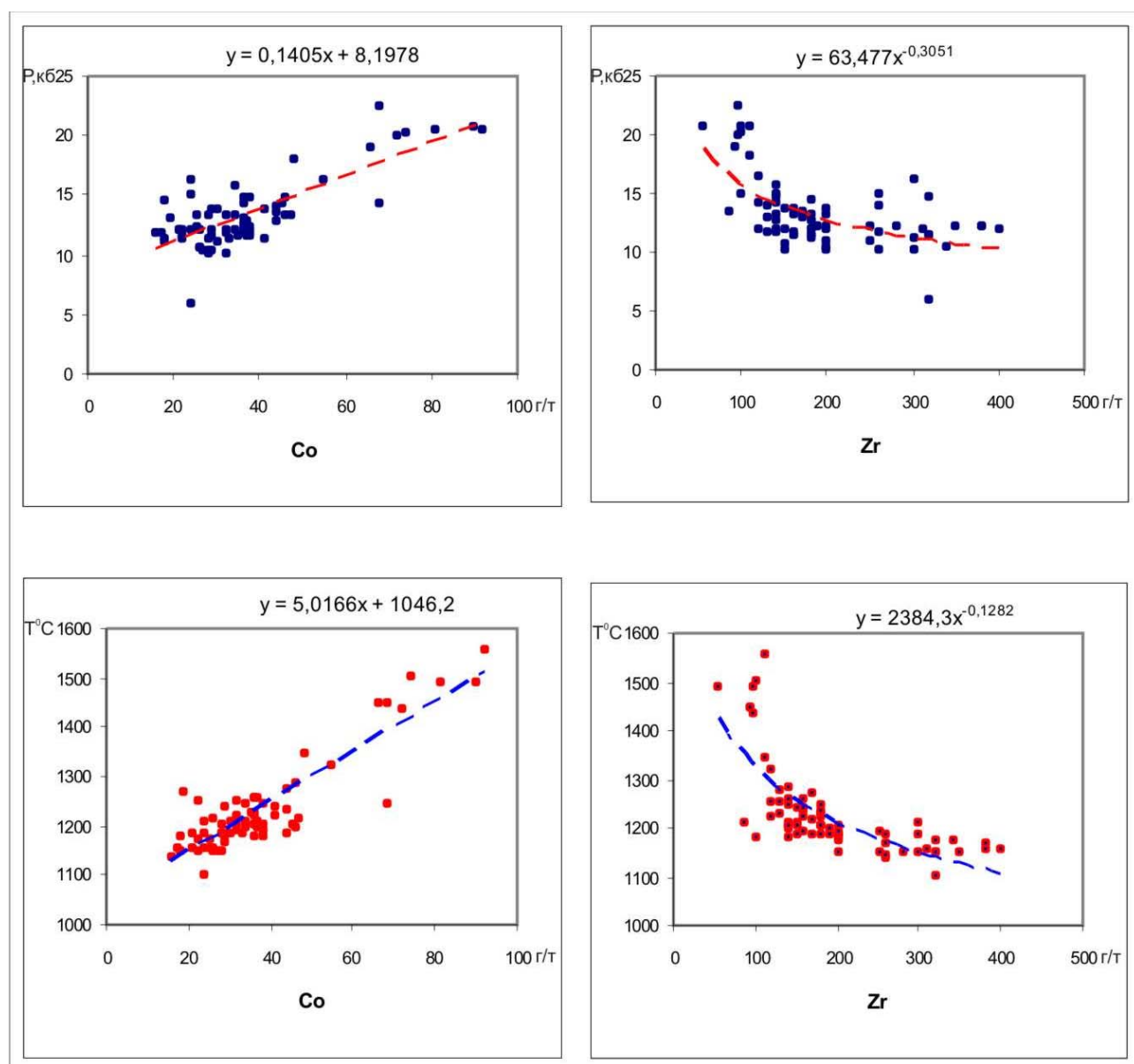


Рис. Примеры вариаций содержаний Co и Zr в базальтах Норильского района в зависимости от изменений давления и температуры.

В 1990 г. П. Лайтфут с соавторами [Lightfoot et al., 1990] опубликовали петрогеохимические данные, полученные при изучении разреза по глубокой скважине, пройденной в относительной близости к талнахской группе медно-никелевых месторождений Норильского района. Эта скважина вскрыла полный разрез вулканогенной толщи в интервале от ивакинской до мокулаевской свиты включительно. Слагающие толщи вулканические породы детально изучены комплексом геолого-петрографических и геохимических методов, которые были обработаны А.А. Маракушевым и Н.С. Горбачевым [1993] в аспекте геохимической типизации траппов. Петрохимические данные указанных исследователей обработаны нами по вышеизложенной методике с целью сравнения с выводами, полученными по материалам статьи А.И. Альмухамедова и А.Я. Медведева [1986].

Результаты обработки данных А.А. Маракушева и Н.С. Горбачева [1993] показали, что в базальтах триасовых циклов, по аналогии с пермским, с повышением P возрастают содержания Cr , Co и Ni и понижаются содержания Rb , Th , U ; с повышением T возрастают содержания Cr , Co , Ni и понижаются содержания Y , La , Ce , Ho , Er , Tm , Yb , Lu , Th , U .

Оценки P - T условий образования траппов Норильского района, полученные методом породной геотермобарометрии, показали, что они образовались (выплавились!) в диапазоне $P=10.0$ - 21.0 кбар (что отвечает глубинам 30-63 км) и $T^{\circ}C=1140$ - $1492^{\circ}C$.

В.В. Золотухин и Ю.Р. Васильев [1975] определили нижнюю границу выплавления магм нормальных базальтов в 30 км, магм магнезиальных базальтов – в 70 км, что отвечает 10 и 23 кбар, соответственно. Эксперименты по плавлению лерцолитов показали, что толеитовые базальтовые магмы могут образовываться под давлением не более 15-20 кбар, а при более высоких давлениях появляются уже магнезиальные (пикритовые) расплавы [Золотухин, Малюк, 2001].

Температурные условия выплавления базальтовых магм оцениваются следующим образом.

Температура базальтовых магм современных вулканов достигает $1250^{\circ}C$.

Типичный для Сибирской платформы кварцевый толеит полностью расплавился при $1260\pm 5^{\circ}C$ и давлении в 1 атм [Альмухамедов, Медведев, 1995].

Температура образования магнезиальных траппов из районов р. Бахта (юго-запад Сибирской платформы), определенная по содержанию MgO в оливине, в среднем по 4 образцам составила $1250^{\circ}C$ [Золотухин и др., 1984]. Температура кристаллизации интрузивных пикритовых габбро-долеритов из этого же района оценена, по данным гомогенизации расплавных включений в оливине ранних генераций, диапазоном 1375 - $1400^{\circ}C$, в плагиоклазе – 1180 - $1200^{\circ}C$, в пироксене – около $1280^{\circ}C$. Основная расслоенная серия дифференцированных интрузий норильского типа, по данным гомогенизации расплавных включений, образовалась в диапазоне 1250 - $1350^{\circ}C$ [Золотухин, 1971]. По методу породной геотермобарометрии температура образования интрузивных траппов Норильского района отвечает диапазону 1265 - $1431^{\circ}C$ при среднем значении для 4 образцов $1345^{\circ}C$.

Таким образом, результаты оценок P - T условий образования траппов Норильского района, полученные методом породной геотермобарометрии, согласуются с оценками других исследователей.

Если рассматривать триасовые циклы вулканизма как единый цикл (в соответствии с оценками P - T условий), то для него устанавливаются тенденции поведения петрогенных компонентов и микроэлементов, аналогичные пермскому циклу. Так, в ряду базальтов от ранней надеждинской свиты через моронговскую к мокулаевской свите устойчиво возрастают содержания Fe , Ca , Cr , Ni , Ca , Cu , а также Zn , Y , Dy , Ho , Er , Tm и понижаются содержания Si , Al , K , Rb , Sr , Zr , а также Nb , La , Ce , Pr , Nd , Hf , Ta , Th , U .

Присутствие в лавовой толще, прежде всего в верхней части гудчихинской свиты, пикритовых базальтов с содержанием MgO до 13-18 мас. %, обогащенных Ni и Cu и близких в этом отношении к дифференцированным рудоносным базит-ультраосновным интрузиям, рассматривается как один из главных критериев потенциальной никеленосности площадей

Норильского района [Федоренко, Дюжиков, 1981]. Наряду с этим допускается, что трапповые породы связаны с иным, чем никеленосные интрузивы, мантийным источником – значительно более обширным, менее глубинным и не имеющим контроля со стороны определенных линейных тектонических структур [Федоренко, 1981].

Литература

Альмухамедов А.И., Медведев А.Я. К геохимии инициальных стадий базальтового вулканизма // Геохимия вулканитов различных геодинамических обстановок. – Новосибирск: Наука, 1986. С. 49-69.

Альмухамедов А.И., Медведев А.Я. Экспериментальное исследование кристаллизации толеитового базальта при высоких P_{O_2} : модель формирования кислотной остаточности расплавов в процессах эволюции основных магм // Геология и геофизика. 1995. Т.36. №5. С. 55-63.

Беляев Г.М., Рудник В.А. Формационно-генетические типы гранитоидов. – Л.: Недра, 1978. – 168 с.

Зеленокаменные пояса фундамента Восточно-Европейской платформы (геология и петрология вулканитов) / Отв. ред. С.Б. Лобач-Жученко. – Л.: Наука, 1988. – 215 с.

Золотухин В.В. Трапповый магматизм и условия формирования рудоносных дифференцированных интрузий на Сибирской платформе // Траппы Сибирской платформы и их металлогения. Иркутск: ИЗК СО РАН, 1971. С. 53-59.

Золотухин В.В., Васильев Ю.Р. Основные проблемы платформенного магматизма. Статья 1. Глубинность магматических очагов в верхней мантии и ее роль в разнообразии проявлений магм // Геология и геофизика. 1975. №2. С. 3-10.

Золотухин В.В., Виленский А.М., Васильев Ю.Р., Межвилк А.А., Рябов В.В., Щербакова З.В. Магнезиальные базиты запада Сибирской платформы и вопросы никеленосности. – Новосибирск: Наука, 1984. – 225 с.

Золотухин В.В., Малюк Б.И. Проблемы петрологии ассоциирующих вулканогенных базитов и ультрабазитов древних платформ и их никеленосности (на примере коматиитов, коматиитоподобных пород и базальтов). – Новосибирск: филиал «Гео» Издательства СО РАН, Издательский дом «Манускрипт», 2001. – 242 с.

Маракушев А.А., Горбачев Н.С. Геохимические типы траппов в связи с генезисом медно-никелевых месторождений Норильского района // Геология рудных месторождений. 1993. Т. 35. №3. С. 284-288.

Федоренко В.А. Петрохимические серии эффузивных пород Норильского района // Геология и геофизика, 1981, №6. С. 78-88.

Федоренко В.А., Дюжиков О.А. Ультраосновной вулканизм Норильского района // Советская геология. 1981. №9. С. 98-106.

Юрченко Ю.Ю., Ладыгина М.Ю., Беляев Г.М. Опыт применения породной геотермобарометрии для оценки термодинамических условий образования магматических горных пород // Связь поверхностных структур земной коры с глубинными. Мат-лы 14 Международной конференции. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, Ч.2, 2008. С. 382-384.

Lightfoot P.C., Naldrett A.J., Gorbachev N.S., Doherty W., Fedorenko V.A. Geochemistry of the Siberian Trap of the Noril'sk area, USSR, with implications for the relative contributions of crust and mantle to flood basalt magmatism // Contrib. Mineral. Petrol. 1990. V. 104. №6. P. 631-644.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАМОРФОГЕННОЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ СТАДИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ.

Брюханова Н.Н., Бычинский В.А., Будяк А.Е.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: nnb@igc.irk.ru*

Одним из инструментов проверки достоверности сценария геологического события, результатом которого было формирование месторождения, может являться физико-химическое моделирование. Конечной целью наших исследований является создание термодинамической модели формирования месторождения золота Сухой Лог по схеме, предложенной В.К. Немеровым [Немеров и др., 2005]. Задачей настоящего этапа исследований явилось построение модели и расчет основных параметров заключительной метаморфогенной и гидротермально-метасоматической стадий рудообразования.

Предлагаемая схема формирования золоторудных месторождений суходолжского типа предусматривает следующую последовательность реконструируемых событий.

1) Седиментогенное накопление сидеро-халькофильно специализированных углеродистых толщ, обусловленное синхронным осадконакоплением вулканизмом и подводной гидротермальной деятельностью в спрединговых задуговых бассейнах.

2) Катагенетическая трансформация углеродистых осадочных толщ с генерацией металлоносных нафтидов и миграцией их в сторону конседиментационных поднятий и в своды раннеколлизийных пологих антиклиналей. В результате формируются аномально специализированные нефте-флюидометаллоносные ловушки («резервуары»), металлогенетический потенциал которых способен реализоваться в процессах последующих термодинамических преобразований.

3а) Стрессовые воздействия, в условиях тектоно-магматической активизации (складкообразование, метаморфизм), с разрушением металлоносных углеродистых веществ в нефтеносных «резервуарах» и формированием последовательно: метаморфогенной самородной минерализации и метаморфогенно-метасоматических высокотемпературных руд благородных металлов. В начале *метаморфогенно-метасоматической стадии (III^а)* при температурах 420-380°C и давлении 500-600 МПа образуется рассеянная ультратонкая (0,5-10 мкм) самородная минерализация Pt, Au, Fe, Cr, W, Ti, Pb, Sn, Cu, Al, что свидетельствует о резко восстановительных условиях, возникших в процессе, сопряженного с метаморфическим разложением углеродистых соединений. Затем, при температурах 380°-280°C появляется сидерит-кварц-сульфидная минеральная ассоциация с самородным золотом. Одновременно образуются сульфиды и арсениды платины: куперит и сперрилит. Перечисленные руды в полной мере соответствуют подклассу метаморфизованных.

3б) Унаследованная деформация рудоконтролирующих структур с формированием в осевых частях изоклинально-чешуйчатых зон трещиноватости с интенсивными гидротермально-метасоматическими средне-низкотемпературными золоторудными и пострудными процессами по ним, где и происходит становление золоторудных тел штокверкового и жильного типов. При этом, рудоносный флюид мобилизуется из резервов вмещающей металлонафтидоносной структуры. Рудная минерализация, отвечающая *гидротермально-метасоматической стадии (III^б)*, формируется благодаря активности флюидов, возникших при завершении предыдущей стадии из резервов вмещающих углеродистых пород. В конце этого этапа образуется низкотемпературная анкерит-кварц-пиритовая с дисперсным золотом минеральная ассоциация.

В предложенной схеме, одним из важнейших рудоподготовительных этапов формирования месторождения является стадия катагенетических трансформаций. Собственно рудообразование осуществляется в указанных структурах на следующей стадии развития рассматриваемой системы под воздействием региональных термодинамических

преобразований металлоносных катагенных скоплений флюидов в условиях прогрессивного метаморфизма.

Для решения поставленной задачи – построение модели и расчет основных параметров заключительной метаморфогенной и гидротермально-метасоматической стадий рудообразования – была сформирована обобщенная модель системы (рис. 1): вмещающие породы (состав кварц, плагиоклаз, серицит, карбонаты и др.) + элизионные воды + углеводороды + рудные металлы (Au, Ag, сульфиды и др.) ± F-Cl-CO₂, CH₄, N₂, независимые компоненты – Al - Si - Na - K - Mg - Fe - Ca - Ti - (Au, Pt, Cu, Pb, Zn) - N - H - O - C - F - Cl - P - S - e, где e обозначает электрон. В список зависимых компонентов включено 518 соединений, из них 349 – водные, 21 – газовые и 148 – конденсированные компоненты. Термодинамические параметры взяты из согласованных баз данных программного комплекса «Селектор-W» [Карпов, 1981]. Граничные условия для моделирования определены на основании результатов изучения флюидных включений [Развозжаева, Прокофьев, 2002]. Состав вмещающей породы взят из работ Немерова В.К. [Немеров и др., 2005 и др.]

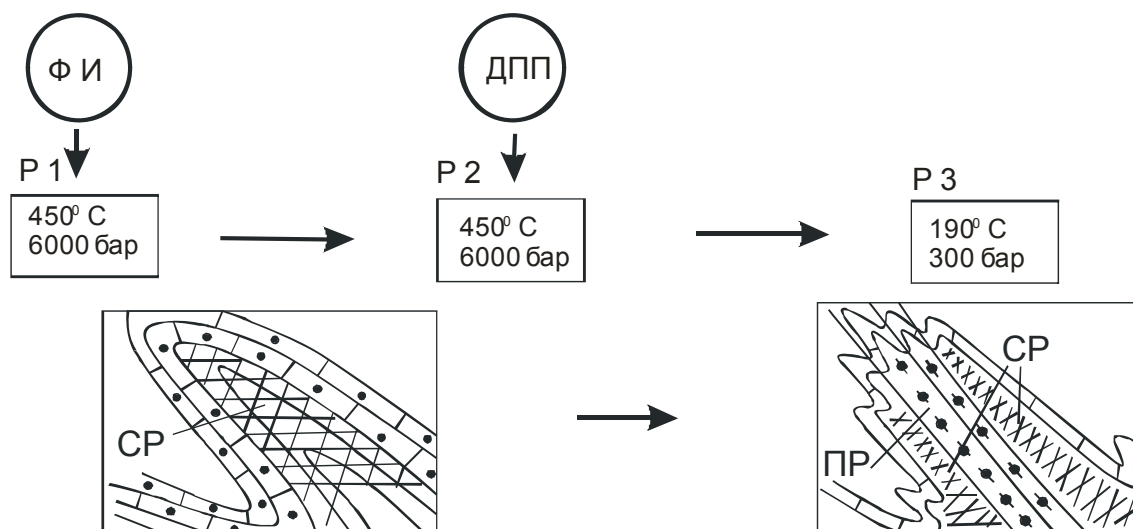


Рис. 1. Обобщенная схема термодинамической модели формирования золоторудного месторождения «Сухой Лог»: Р1 – первый, Р2 – второй, Р3 – третий резервуары; ФИ – исходный флюид. На фрагментах: НМ – нафтиды металлоносные (катагенетические скопления); СП – соскладчатые высокотемпературные руды, метаморфогенные, метаморфогенно-метасоматические; ПР – постскладчатые средне-низкотемпературные руды гидротермально-метасоматические.

Согласно принятой гипотезы из углеродистых толщ мобилизуется флюид, способный мигрировать в области конседиментационных поднятий. Собственно рудообразование осуществляется в указанных структурах под воздействием региональных преобразований металлоносных катагенных скоплений флюидов в условиях прогрессивного метаморфизма. На метаморфогенно-метасоматической стадии ($T = 420-380^{\circ}\text{C}$, $P = 6000$ бар) в восстановительных условиях, сопряженных с метаморфическим разложением углеродистых соединений, рудообразующий флюид насыщен органическим веществом. На этой стадии формируется сидерит-кварц-клинохлор-мусковит-пирротиновая минеральная ассоциация с низким содержанием самородного золота. Одновременно образуются арсениды: куперит и сперрилит, апатит и халькоцит. Флюид последовательно проходит через несколько зон (резервуаров) содержащих только вмещающую породу. Для того, чтобы поддерживать состав флюида стабильным, на каждом этапе модели времени флюид последовательно проходит через новую, не измененную порцию породы. Таким образом в действие вовлекается весь объем вмещающих пород, а не только предрудная зона.

На регрессивном этапе рудная минерализация, отвечающая гидротермально-метасоматической стадии (золотопродуктивная среднетемпературная стадия – $220-190^{\circ}\text{C}$),

формируется благодаря разгрузке флюидов, приходящих из вмещающих углеродистых пород. Рудообразование осуществляется в зонах трещиноватости, расщепления, где происходит становление золоторудных тел штокверкового и жильного типов. Для этой стадии характерна минеральная ассоциация мусковит-кварц-пиритовая с самородным золотом. В конце этапа (190-150°C и ниже) возникает низкотемпературная биотит-кварц-гидроксил-апатитовая с дисперсным золотом минеральная ассоциация.

Рассмотрим процессы, происходящие в первом и втором резервуарах: через вмещающую породу (Т 450°C, Р 6000 бар) движется обогащенный органическим веществом и серой флюид. Рассчитанный равновесный состав системы достаточно точно отвечает хорошо изученному минеральному составу пород. Таким образом флюиды наследуют микроэлементный состав вмещающих пород. Несмотря на то, что модель рассматривает процесс в условном времени (то есть флюид поступает в систему неоднократно), качественный состав равновесного минерального парагенезиса не меняется, а изменяется лишь количество (рис. 2).

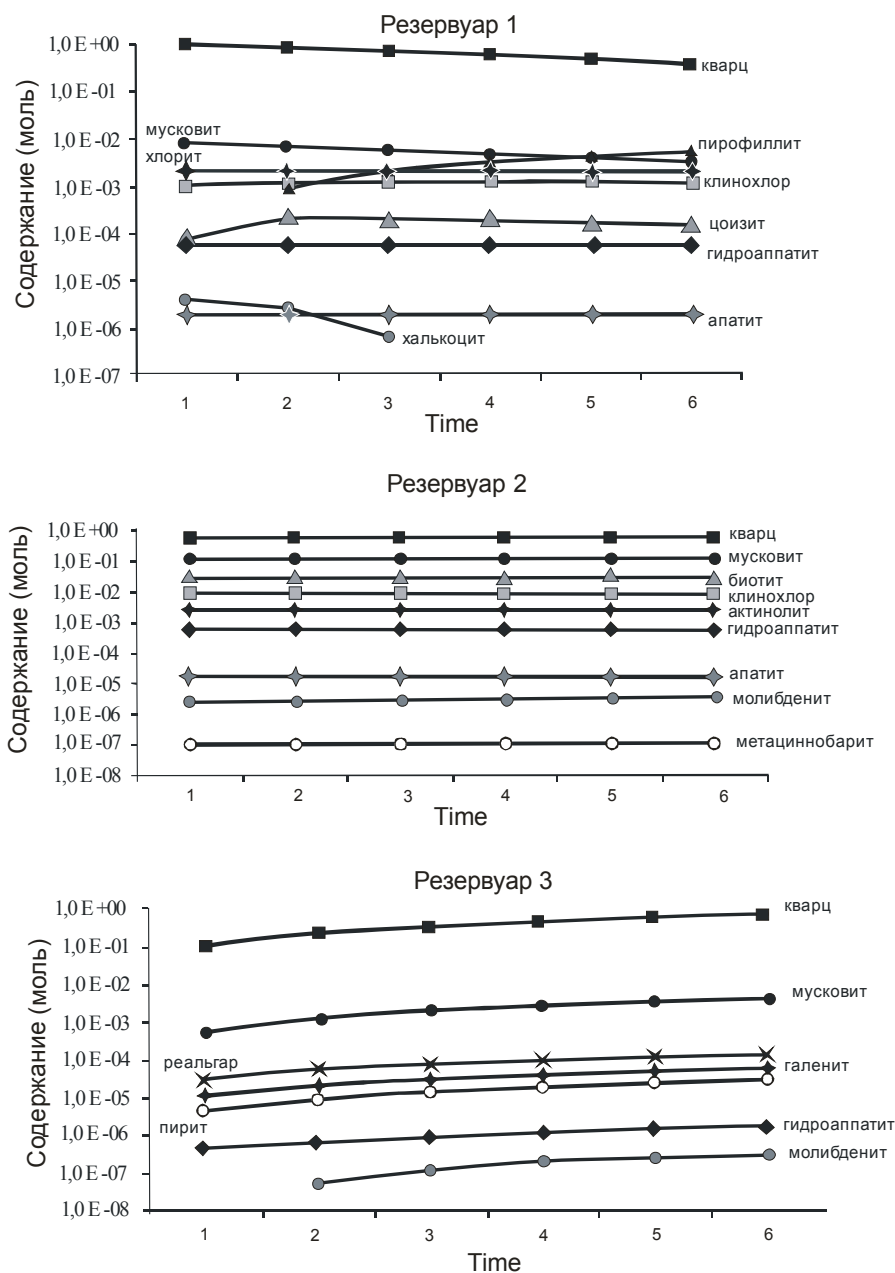


Рис.2. Накопление минералов в резервуарах.

Этот процесс сопровождается образованием больших количеств углекислоты, метана, водорода, сероводорода. Формируется рассеянная минерализация. Благородные металлы

присутствуют преимущественно в самородной форме или в твердых металлических растворах, не равновесных с минеральным составом вмещающих пород. По мере протекания процесса органическое вещество карбонатируется и графитизируется. Основные формы существования золота во флюиде $AuCl$, $AuHS$ и $Au(HS)_2$.

Третий резервуар соответствует метаморфогенно-метасоматической стадии минералообразования. Растворенные металлсодержащие органические комплексы разрушаются, формируется слабокислый (рН от 5,48 до 6,34) флюид. Со временем содержание растворимого золота понижается, а в твердой фазе увеличивается.

Равновесная с раствором минеральная ассоциация имеет сидерит - кварц - сульфидный состав (сульфиды и арсениды платины, куперит, сперрилит). Кислые флюиды, взаимодействующие с карбонатами, нейтрализуются. Содержание золота в гидротермальных растворах в условиях высоких температур (Т 380-250°C; Р 210-120 бар) достигает 6,5 моль/кг. Снижение Р,Т-параметров приводит к формированию гидрокарбонатного флюида, углекисло-метановых газа и анкерит-кварц-пирротин-пиритовой ассоциации, содержащей самородное золото. Этот процесс можно рассматривать как пострудную стадию, на которой формируется сидерит, анкерит, кварцевая ассоциация. Собственно рудная ассоциация и сопутствующие ей элементы – Au, Ag, Cu, Ni, Co, Fe, Pb, Zn, As, Sb, S (рис.2) накапливаются в системах разрывов и трещиноватости пород за счет циркуляции элизионных вод при снижении температуры до 220-190°.

Характер преобразования, наложенный на прогрессивный этап метаморфизма, проявляется в развитии кварц-биотит-анкерит-карбонатных прожилков по зонам дробления метаморфических пород. Она происходит наиболее активно вдоль трещиноватых, ослабленных зон ввиду их максимальной проницаемости и не захватывает всю массу породы. Становится очевиден изохимический характер процесса рудообразования и явная зависимость минерального состава руд от вмещающих пород.

Из проведенных геологических наблюдений, анализа минеральных парагенезисов, результатов физико-химического моделирования следует, что процессы рудообразования происходили в послеинверсионный период на регрессивном этапе метаморфизма, в обстановке начавшегося растяжения и раскрытия системы. На этом этапе в условиях зеленосланцевой фации регионального метаморфизма им сопутствовало формирование серий кварцевых жил. При раскрытии трещин и локальном падении давления в них отлагались кварц, карбонаты, золотоносный пирит и прочие рудные минералы.

Рассчитанная модель показывает возможность образования месторождений золота по предлагаемой схеме – без дополнительного привноса рудного компонента из внешних источников. Адекватность рассчитанной модели подтверждается множественными петрографическими данными изучаемого объекта. Сформированную модель можно считать базовой для проведения физико-химического моделирования образования месторождений золота метаморфогенно-гидротермального (сухоложского) типа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00084-а и интеграционного проекта ИП-№31.

Литература

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии.– Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.

Немеров В.К., Спиридонов А.М., Развозжаева Э.А., Матель Н.Л., Будяк А.Е., Станевич А.М. Основные факторы онтогенеза месторождений благородных металлов сухоложского типа //Отечественная геология. 2005. № 3. С. 17-24.

Развозжаева Э.А., Прокофьев В.Ю., Спиридонов А.М. Благородные металлы и углеродистое вещество в рудах месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия) // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44, № 2. С. 116-124.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ КАТАГЕНЕЗА ДОМАНИКОВОГО СЛАНЦА

Бурдельная¹ Н.С., Бушнев¹ Д.А., Мокеев² М.В.

¹Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар,
e-mail: burdelnaya@geo.komisc.ru

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Высокотемпературный термолиз, моделирующий катагенез органического вещества (ОВ) осадочных пород в лабораторных условиях, позволяет ускорить процесс созревания ОВ, компенсируя тем самым значительные геологические интервалы времени, которые требуются на преобразование керогена в нефть [Тиссо, Вельте, 1981]. В лабораторных условиях разрушить кероген достаточно легко за весьма короткий промежуток времени, нагревая его от 300 до 500 °С. Процесс «искусственного» созревания ОВ, таким образом, дает возможность проследить за изменениями, протекающими как в составе генерируемых керогеном продуктов (алифатических, ароматических и гетероатомных его фрагментов), так и непосредственно в структуре самого геополимера на различных этапах литогенеза. Проведение водного пиролиза пород является наиболее типичным вариантом экспериментального моделирования катагенетических процессов в лабораторных условиях. Максимальная температура в таких экспериментах обычно не превышает 370 °С [Winters et al., 1983; Hoering, 1984; Lewan, 1993; Stalker et al., 1998; Меленевский и др., 2009], что, совместно с использованием воды, приводит к более «мягкой» генерации нефтеподобных продуктов.

Для настоящей работы был взят образец горючего сланца из разреза доманиковых отложений по р. Чуть (Ухтинский район). Содержание $C_{орг}$ в исходном образце составило 19.5 %. Водный пиролиз был проведен в автоклавах, в которые помещались предварительно проэкстрагированные кусочки породы и дистиллированная вода (24-25 г породы и 20 мл воды). Далее автоклавы помещались в печь и нагревались при температуре 250, 275, 300 и 325 °С соответственно. Дальнейшая обработка заключалась в экстракции битумоида и его детальном исследовании, а также выделении остаточного керогена с последующим его анализом различными методами [Бушнев и др., 2004]. Выбор температурного интервала связан с наиболее сильными изменениями, наблюдаемых при указанных температурах.

По данным Rock-Eval пиролиза с ростом температуры термолиза снижается водородный показатель, температура, соответствующая максимуму выхода продуктов углеводородного типа, полученных в результате крекинга, возрастает с 412 °С до 427 °С, что явно свидетельствует о структурных изменениях в керогене, но тем не менее, не соответствует достаточно зрелому ОВ. Водородный индекс (НИ) пород, прогретых при 325 °С, превышает 400 мг/г $C_{орг}$, тем самым кероген не теряет статус II типа и все еще обладает значительным генерационным потенциалом. Атомное отношение Н/С снижается от 1.23 до 0.88 и может указывать на достижение зрелости, соответствующей 0.8–0.9 R_o , или стадии МК₂–МК₃ [Баженова и др., 2000]. Если поместить соответствующие точки значений Н/С и О/С на диаграмму Ванн Кревелена, то трансформация ОВ едва достигает стадии МК₂.

В процессе водного пиролиза с ростом температуры происходит постепенное уменьшение содержания органического углерода в породе, содержание хлороформенного битумоида А (ХБА) при переходе от исходного до термолизованного при 325 °С значительно возрастает.

По данным газо-хроматографического и хромато-масс-спектрального анализов ОВ сланца имеет смешанное происхождение, его состав формировался за счет морских микроводорослей и цианобактерий [Бушнев, 2009]. Битумоид исходной породы из разреза Чуть характеризуется мономодальным распределением *n*-алканов, область повышенных концентраций которого сдвинута к C_{15} – C_{17} *n*-алканам. С ростом температуры

гидротермального эксперимента распределение *n*-алканов не сильно изменяется, но их содержание постепенно возрастает. Отношение Pr/Ph растет от 1 до 1.7 с ростом температуры автоклавирования.

Результаты *on-line* пиролиза свидетельствуют о высокой степени алифатичности керогена. *n*-алканы и *n*-алкены-1 остаются основными компонентами продуктов пиролиза вплоть до 325 °С. Расчет отношения суммарных площадей пиков бензола и толуола к сумме площадей *n*-алканов состава C₇–C₉ показал, что содержание *n*-алкильных структур растет относительно ароматических мооядерных структур с ростом температуры гидротермального эксперимента. Тиофеновый индекс (соотношение 2,3-диметилтиофена к сумме *o*-ксилола и *n*-нонена-1, TR) плавно снижается с ростом температуры опыта. Это является свидетельством того, что с ростом температуры опыта происходит значительное разрушение сернистых структур. Изменения, наблюдаемые с ростом температуры эксперимента, связаны со снижением доли тиофеновых и ароматических структур и с постепенным накоплением *n*-алкильных цепей в пиролизате керогена.

Образец исходного и термообработанного керогена был изучен нами твердотельной ¹³C ЯМР спектроскопией. ЯМР спектры высокого разрешения в твердом теле получали при вращении под «магическим» углом при комнатной температуре на спектрометре AVANCE II-500WB (Bruker). Рабочая частота для ¹³C: 125.8 МГц. Для определения структурных особенностей образцов были получены ЯМР ¹³C спектры с кросс-поляризацией, позволяющие наблюдать с высокой чувствительностью сигналы практически всех углеродных атомов благодаря переносу поляризации с ядер ¹H (100% распространённости против 1% для ¹³C).

Полученные спектры керогенов отвечают многочисленным ¹³C ЯМР спектрам керогена различных горючих ископаемых и в общей сложности представляют собой 2 характерных полосы, относящиеся к ароматическому и алифатическому углероду [Wei et al., 2005], на спектре образца Чуть (устье) четко проявляются только 2 сигнала в области 35 и 135 м.д. Для сопоставления вклада в структуру керогена алифатического углерода (C_{алиф.}) относительно ароматического (C_{аром.}) использовались интегральные интенсивности сигналов, относящихся для C_{алиф.} – к первичному, вторичному, третичному и четвертичному атомам углерода, входящих в состав ациклических углеводородных структур в области от 10 до 40 м.д., для C_{аром.} – в области от 100 до 160 м.д. Соотношение C_{алиф.}/C_{аром.}, свидетельствующее о потере геополимером алифатических структур, для непрогретого образца составляет 1.35, далее с ростом температуры значение этого соотношения снижается и при 325 °С становится равным 0.65. Руководствуясь данными твердотельной ЯМР спектроскопии, флэш-пиролиза выделенного авторами [Lille et al., 2003] керогена, были определены основные ароматические структурные звенья, представленные пятью типами: протонированным углеродом в ароматическом ядре (хим. сдвиг – 126, 137 м.д.), тот же и с разветвлением (хим. сдвиг – 141 м.д.), протонированный углерод в ароматическом ядре, связанный в орто-положении с кислородом (хим. сдвиг – 108 м.д.); тем же и с разветвлением (хим. сдвиг – 118 м.д.); углеродом в ароматическом ядре, связанным непосредственно с кислородом – фенольный углерод (хим. сдвиг – 155 м.д.). После водного пиролиза интенсивность сигналов ароматических групп несколько возрастает, при этом соотношение интегральных интенсивностей линий оксиароматического углерода и протонированного углерода в ароматическом ядре изменяется в пользу последнего.

Для получения дополнительной информации о пространственных связях между различными функциональными группами были получены двумерные корреляционные спектры C-H (2D HETCOR) с различным временем контакта (0.2-1 мс). Спектры были сняты для исходных керогенов и прогретых при 300 и 325 °С. В зависимости от времени контакта в данных спектрах наблюдаются кросс-пики: либо при наличии непосредственной связи C-H, либо при больших временах контакта от углеродов, находящихся на расстоянии до 15 ангстрем от протонов.

Для исходного и прогретых образцов при времени контакта 1 мс характерен кросс-пик между алифатическим углеродом при 30 м.д. и протоном в области 2 м.д., относящийся к метильным и метиленовым группам в алкильных цепях. Слабое плечо, наблюдаемое на ^1H срезе в области 7 м.д. при 30 м.д. ^{13}C в термообработанных образцах, характерно для ароматического протона и может указывать на непосредственную связь алкильных цепей (или метильных радикалов) с ароматическим ядром [Мао et al., 2010]. Также при данном времени контакта (1 мс) наблюдается кросс-пик между ароматическими углеродами 133 м.д. и алифатическими протонами 2 м.д. Характерно, что при прогреве образца этот кросс-пик смещается в сильные поля (128 м.д.), что отражает рост полиароматической структуры (133 м.д. – замещенная ароматика, переходит в 128 м.д. – ароматическое ядро, в этой же области наблюдается второй кросс-пик протонированной ароматики). При коротком времени контакта 0.25 мс и 0.35 мс в спектрах 2D HETCOR, полученных для Чуть (устье) исходного образца и термообработанных при 300 и 325 °С, как уже было сказано, отсутствует кросс-пик между ароматическим углеродом при 133 м.д. и алифатическими протонами 2 м.д., а кросс-пик между ароматическим углеродом при 133 м.д. и протоном, соединенным непосредственно с ароматическим ядром, становится более интенсивным. Таким образом, отсутствующий кросс-пик метиленовых групп (или алкильного радикала) при малых временах контакта говорит о том, что радикал не «прикреплен» непосредственно к ароматическому ядру, а находится в пространстве на некотором удалении от ароматического ядра. Двумерные корреляционные спектры С-Н гуминовых кислот, представленные в работе [Мао et al., 2001], которые были сняты с различными временами контакта (0.1 мс, 1 мс и 10 мс), также демонстрируют широкий спектр различных структур, присутствующих в гуминовых кислотах. Подтверждением низкой степени алифатичности структуры является слабый кросс-пик между алифатическим углеродом при 30 м.д. и протоном в области 2 м.д. С увеличением времени контакта он становится все более размытым и вытянутым. В этом отношении кероген доманикового сланца более насыщен метиленовыми звеньями. Тем не менее, к 325 °С интенсивность, характерная для кросс-пика, отвечающая за метильные и метиленовые звенья в структуре керогена, становится слабее.

Таким образом, кероген, выделенный из исходного доманикового горючего сланца Чуть (устье), представляет собой высокоалифатичный геополимер и с ростом температуры водного пиролиза при достижении стадии МК₁₋₂, несмотря на потерю значительной части метиленовых звеньев, остается алифатичным. После гидротермального воздействия на породу в спектрах всех исследуемых керогенов четко фиксируется ароматизация структуры органического вещества, снижение доли алифатических структур. Структура ароматических ядер претерпевает в эксперименте существенные изменения, а структура алифатических цепей остаётся более или менее стабильной.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00699-а, программы фундаментальных исследований РАН № 12-М-57-2047 и № 12-У-5-1027.

Литература

Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Из-во Московского ун-та., 2000. – 384 с.

Бушнев Д.А. Органическое вещество Ухтинского доманика // Доклады Академии наук. 2009. Т.426. № 4. С. 516-519.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина С.Н., Макарова Е.С. Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 6. С. 1-13.

Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Вуу-Лианг Хуанг, Ларичев А.И., Бульбак Т.А. Аквапиролиз органического вещества рифейского аррилита // Геохимия. 2009. № 5. С. 504-512.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 504 с.

Hoering T.C. Thermal reaction of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances // *Org. Geochem.*, 1984. V. 5. P. 267-278.

Lewan M.D. Laboratory simulation of petroleum formation hydrous pyrolysis. In *Organic Geochemistry*, ed. M.H. Engler and S.A. Macko. Plenum Press, New York, 1993. P. 419-442.

Lille U., Heinmaa I., Pehk T. Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by ^{13}C MAS NMR spectra // *Fuel*. 2003. № 82. P. 799-804.

Mao J., Fang X., Lan Y., Schimmelmann A., Mastalerz M., Xu L., Schmidt-Rohr K. Chemical and nanometer-scale structure of kerogen and its change during thermal maturation investigated by advanced solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *Geochimica et Cosmoch. Acta*, 2010. V. 74. P. 2110-2127.

Mao J.-D., Xing B., Schmidt-Rohr K. New Structural information on a Humic Acid from two-dimensional ^1H - ^{13}C correlation solid-state Nuclear Magnetic Resonance // *Environ. Sci. Technol.*, 2001. № 35. P. 1928-1934.

Stalker L., Larter S.R., Farrimond P. Biomarker binding into kerogen: evidence from hydrous pyrolysis using heavy water (D_2O) // *Org. Geochem.*, 1998. V. 28. № 3/4. P. 239-253.

Wei Z., Gao X., Zhang D., Da J. Assessment of thermal evolution of kerogen geopolymers with their structural parameters measured by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *Energy and Fuels*, 2005. № 19. P. 240-250.

Winters J.C., Williams J.A., Lewan M.D. A laboratory study of petroleum generation by hydrous pyrolysis. In *Advances in Organic Geochemistry 1981*, ed M. Bjrooy et al., Pergamon, Oxford, 1983. P. 524-533.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВОВ БАЗАЛЬТОВЫХ ПОРОД

Бычинский В.А., Мухетдинова А.В.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: val@igc.irk.ru; mukh@igc.irk.ru

Экспериментальное изучение фазового состава расплавов базальтов представляет собой трудную задачу в связи с высокими температурами процесса, длительным временем установления равновесия, одновременной кристаллизацией из расплава трех-четырёх фаз со значительным перекрытием областей их образования в широком интервале температур (1000-1300°C). В подобных ситуациях одним из перспективных путей решения мы видим в привлечении возможностей химической термодинамики, позволяющей давать оценку фазового состава и вероятного направления преобразования веществ, исходя из величин свободной энергии начального и конечного состояния системы.

Современное термодинамическое моделирование представляет основу компьютерного исследования процессов физико-химического взаимодействия и превращения вещества в природных и технологических системах, включая частично равновесные и метастабильные процессы растворения, отложения, кристаллизации, фракционирования, ассимиляции, смешения, испарения, конденсации, горения, взрыва. Ключевое значение в таких разработках принадлежит вычислительным алгоритмам и методам, с помощью которых рассчитываются химические равновесия с определением компонентного и фазового состава сложных многокомпонентных, многофазовых и многоагрегатных природных систем [Чудненко, 2010]. Но этот подход имеет некоторые недостатки, одним из которых является использование стехиометрически идеальных фаз, в то время, как в природных образованиях минералы представлены твердыми растворами. Это обстоятельство было обусловлено отсутствием данных о термодинамических функциях твердых растворов (энтальпия и энтропия смешения, удельная теплоемкость, объем смешения).

Широко применяемая программа ТЕРРА [Синярев и др., 1982] допускает включение твердых растворов. Если термодинамические функции растворов неизвестны, то

принимается модель идеального твердого раствора, для которой теплоты взаимного растворения компонентов равны нулю, а изменения объема при смешении не происходит. Допустимость такого подхода на практике проиллюстрирована на примере сопоставления результатов расчета процесса термического разложения фосфорниобиевого концентрата (смесь $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, Fe_2SiO_4), выполненных с учетом твердых растворов и без него [Синярев и др., 1982]. Установлено, что состав твердых растворов в целом совпадает с составом смеси индивидуальных фаз, а связанное с температурой изменение количества компонентов твердого раствора строго коррелирует с изменением их содержания как индивидуальных фаз. Однако с позиций термодинамики такое приближение является достаточно грубым упрощением реально происходящих процессов.

Ранее в статье [Бабиевская и др., 2009] был предложен способ пересчета данных химического анализа базальтовых пород на минеральный состав методом физико-химического моделирования. Сопоставление результатов расчета с нормативным минералогическим составом базальтов, приведенных в [Йодер, Тилли, 1965] и результатами экспериментальных исследований показало их высокую степень соответствия (табл.1). В настоящей работе показано дальнейшее развитие компьютерной методики моделирования минералогического состава базальтов с применением способа расчета, учитывающего равновесное образование твердых растворов.

Расчеты проводились с помощью программного комплекса (ПК) «Селектор» [Чудненко, 2010]. Модели твердых растворов в ПК «Селектор» делятся на две группы – идеальные растворы и модели, рассчитываемые с помощью симметричного формализма.

Таблица 1.

Сравнение результатов расчета минерального состава базальтов с данными, полученными экспериментально [Йодер, Тилли, 1965]

Экспериментальные и расчетные данные	Qz	Ort	Ab	Nph	An	Di	Hу	Ol	Mt	Ilm
	Минеральный состав, мас. %									
Эксперимент (3)	7.6	2.8	25.2	–	23.4	12.8	19.3	–	4.6	3.3
Терра	7.6	2.9	25.4	–	23.4	12.7	19.3	–	4.6	3.4
Селектор	8.0	2.9	25.4	–	23.4	12.7	18.4	–	5.2	3.4
Эксперимент (5)	1.9	2.2	19.9	–	25.8	19.2	24.5	–	3.0	3.3
Терра	2.0	2.3	19.9	–	25.8	18.1	24.7	–	3.0	3.3
Селектор	2.2	2.3	19.9	–	25.8	18.1	24.0	–	3.2	3.3
Эксперимент (7)	0.3	2.2	20.9	–	26.2	22.0	22.4	–	1.9	4.04
Терра	0.8	2.6	20.2	–	26.3	20.6	23.2	–	2.0	4.0
Селектор	0.7	2.5	20.2	–	26.3	20.6	23.1	–	1.9	4.1
Эксперимент (14)	–	2.8	17.8	–	25.3	22.9	15.4	9.1	2.1	4.4
Терра	–	3.0	18.2	–	24.9	22.1	13.5	11.6	1.9	4.4
Селектор	–	3.0	16.5	–	25.2	23.4	17.3	7.4	2.4	4.3
Эксперимент (16)	–	0.6	23.6	0.0	37.0	15.2	–	20.6	1.4	1.7
Терра	–	0.8	23.6	0.4	37.0	14.4	–	22.2	1.5	1.7
Селектор	–	0.8	23.7	–	36.9	12.9	–	21.7	1.2	1.7
Эксперимент (20)	–	5.3	20.0	2.2	23.6	20.9	–	18.5	4.4	4.4
Терра	–	5.0	20.7	0.5	29.3	15.8	–	22.5	–	4.3
Селектор	–	5.0	20.5	1.1	23.7	18.1	–	22.0	2.3	4.4

Примечание. Qz – кварц, Ort – ортоклаз, Ab – альбит, Nph – нефелин, An – анортит, Di – диопсид, Hу – гиперстен, Ol – оливин, Mt – магнетит, Ilm – ильменит; результаты расчетов округлены до первого знака после точки.

Определение минерального состава раствора производится с учетом конфигурационной энтропии (часть энтропии, связанная с перестановками атомов в каждом типе структурных позиций), которая позволяет добиться более высокой точности по сравнению с молекулярными моделями.

При выборе интервала температур и атмосферы, для которых выполнялись расчеты, мы исходили из нижеследующего. По данным [Йодер, Тилли, 1965], температура жидкой лавы, а также лавового фонтана во время извержения составляет 1000-1200°C. Точное значение температуры, при которой в природных условиях происходит окончательная кристаллизация лав, не установлена. Однако ее приближенная оценка, сделанная на основе измерения температуры в точке соприкосновения с вязкой лавой (в буровой скважине, пробуренной в корковой части лавового озера), составила 1057-1065°C [Йодер, Тилли, 1965]. На основе этих сведений расчеты были выполнены в интервале 900-1200°C (1173-1473 К).

Условия равновесия в изливающихся лавах устанавливаются в земной атмосфере при парциальном давлении кислорода ~ 0.2 атм. Что касается присутствия воды, то авторы [Йодер, Тилли, 1965] считают: «Магма, кристаллизующаяся на поверхности или в околоповерхностных условиях в виде базальта или габбро, должна либо терять воду при подъеме, либо быть исходно преимущественно «сухой». Поэтому в расчет не был включен гидроксилпатит. Это также обусловлено и тем, что в [Йодер, Тилли, 1965] не приводится содержание водорода.

Расчетные и экспериментальные данные имеют некоторые расхождения (табл. 2), значения которых ниже технологических требований, предъявляемых к минеральному составу сырья при составлении шихты для получения волокон или изделий каменного литья.

Одна из причин наблюдаемых расхождений объясняется тем, что в расчете в отличие от эксперимента учитывается состав равновесной газовой фазы.

Интервал температур, в котором образовались базальты, достаточно широк (1173-1473 К), следовательно, ход кристаллизации твердых растворов может привести к существенным различиям в минеральном составе. Например, оливин в условиях высоких температур существует в виде расплава, степень кристаллизации которого оказывает существенное влияние на равновесное содержание гиперстена и магнетита. Если исследуемый базальт имеет сравнительно низкую ликвидусную температуру, при которой он представляет собой частично закристаллизованный расплав, то необходимо учитывать образование стеклообразных фаз, что соответствует петрографическим наблюдениям. Поэтому в условиях температур ниже 1473 К процесс спекания базальтов можно рассматривать без образования расплава.

Таблица 2.

Сравнение результатов расчета минерального состава базальтов с данными, полученными экспериментально [Neal et al., 1994]

Минералы	Образец 12040		Образец 12012	
	эксперимент	модель	эксперимент	модель
Ol	22.7	25.3	21.6	20.8
Chr	1.2	0.7	0.7	0.7
Pу	51.5	49.0	53.5	53.2
Fs	21.6	19.4	19.0	20.3
Op	3.7	5.0	4.1	4.9

Примечание: Ol – оливин, Chr – хромит, Pу – пироксены, Fs – полевые шпаты, Op – темноцветные минералы.

Используя химико-аналитические данные, приведенные в [Йодер, Тилли, 1965], следует учитывать, что точность анализов, выполненных почти 50 лет назад, существенно ниже, чем требуется для выполнения современных термодинамических расчетов.

Результаты расчета равновесного состава системы, с учетом твердых растворов, при температуре 1273 К наиболее близки к экспериментальным и расчетным данным по программе TERRA. Отличия в величинах содержания гиперстена связаны с тем, что в модели для ПК Селектор он описывается не как индивидуальная фаза, а в виде твердого раствора энстатит–ферросилит. Таким образом, пересчет химических анализов горных пород на типичные для нее минералы дает состав, наиболее точно отвечающий действительному минеральному составу.

Выполненные исследования показали, что для исследования процессов спекания базальтов без образования равновесных расплавов, предложенная модель позволяет получать результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Таким образом, на основе физико-химической модели процессов спекания базальтов с учетом образования твердых растворов предложен способ определения минеральных составов габбро-базальтовых пород.

Литература

Бабиевская И.З., Дробот Н.Ф., Фомичев С.В., Кренев В.А. Расчет состава базальтовых пород // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. №8. С. 987-989.

Йодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. – М.: Мир, 1965. – 248с.

Синярев Г.В., Ватолин Н.А., Трусков Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 263 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2010. – 287с.

Neal C.R., Hacker M.D., Snyder G.A. et al. // Meteorit. Planet. Sci. 1994. V.29. P.334.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ РУДОНОСНЫХ РОДИНГИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Васильев В.И.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: geovladi@mail.ru

Существенные различия в представлениях исследователей о генезисе рудоносных и нерудоносных родингитов требуют обращения к аппарату численного физико-химического моделирования с целью определения количественных значений параметров существования данных минеральных ассоциаций (Т, Р, концентрации компонентов) на основе законов химической термодинамики. Общий подход к построению этой модели соответствовал методике комплексного компьютерного моделирования, разработанной ранее [Васильев и др., 2009]. Расчет равновесных минеральных парагенезисов с водным раствором и газовой фазой проводился на базе программного комплекса «Селектор» методом минимизации изобарно-изотермического потенциала G(T,P). Задачей моделирования являлось определение Р-Т параметров образования родингитов с учетом распределения Pt, Pd, Au, Ag и сопутствующих Hg, Te, As, Sb при вторичных изменениях основных и ультраосновных пород в условиях избытка воды. Моделируемая система представляла собой двумерную область в Р-Т координатах, ограниченную по температуре в пределах 50-600°C и по давлению – в пределах 500-8000 бар. Узлы модельной сетки (подсистемы) располагались с интервалами 50°C и 500 бар (итого 192 подсистемы). Наибольшее соответствие природным данным показали результаты расчетов при исходных концентрациях независимых компонентов, отвечающих составам свежих габбро, основных ультрамафитов (пироксенита) и лерцолита. Для исходных содержаний рудных и сопутствующих элементов (Pt, Pd, Au, Ag, Hg, Te, As и Sb) принимались средние кларковые и кратные им значения. Перед включением

в модель зависимых компонентов из разных баз данных ПК «Селектор» было проведено внутрисистемное согласование их термодинамических свойств. За модельный родингит принята порода, состоящую из андрадита, клинохлора и диопсида (главные минералы) при обязательном присутствии пренита, клиноцоизита и пирита (дополнительные минералы).

При изменении габбро поля равновесия андрадита и клинохлора перекрываются в интервале температур 50-300°C при давлениях 0.5-8.0 кбар. С повышением давления верхняя граница температурного интервала поднимается до 350°C. Области андрадита и диопсида не пересекаются, диопсид ассоциирует только с клинохлором при 500-600°C и 6.0-8.0 кбар (рис. 1, а). Таким образом, равновесного родингитового парагенезиса в этом случае возникнуть не может, что, однако, не исключает неравновесную ассоциацию, в которой диопсид является реликтом первичной породы, андрадит – метаморфическим, а клинохлор – метасоматическим образованием. Анализ полей равновесия пренита, клиноцоизита и пирита (с арсенопиритом) позволяет заключить, что совместное присутствие этих минералов в такой неравновесной породе свидетельствует о ее формировании в условиях падения температуры от 600°C до 50°C при низких модельных давлениях 0.5-1.0 кбар (рис. 2, а).

При изменении пироксенита найдена область взаимного наложения полей равновесия андрадита, клинохлора и диопсида: при температуре ~380°C и давлениях 2.0-4.0 кбар равновесный родингитовый парагенезис существует в виде моновариантной линии, которая с повышением давления расширяется по температуре в область до ~360-400°C (рис. 1, б). Анализируя поля равновесия дополнительных минералов, можно заключить, что сульфидная минерализация в модельном родингите по пироксениту равновесна только при давлениях 2.0-2.5 кбар, пренит и клиноцоизит неравновесны. Совместное присутствие этих минералов в неравновесной породе говорит о том, что, вероятно, клиноцоизит является реликтовым, а образование такой породы происходило при изменении давления от 8.0 до 2.0 кбар и температуры – от 600 до 400°C, а затем при изменении давления от 2.0 до 0.5 кбар и температуры – от 400 до 50°C (рис. 2, б).

Золото в самородном виде (рис. 3, а) осаждается при температурах ниже 300–350°C и ассоциирует с андрадитом и клинохлором. С модельным родингитовым парагенезисом поле равновесия самородного золота не пересекается. Также существует небольшая область равновесия самородного золота при ~550°C и 0.5-1.0 кбар, что соответствует полю равновесия диопсида и магнетита. Калаверит (рис. 3, б) равновесен в небольшом интервале температуры 400-450°C и давления 7.0-8.0 кбар в ассоциации с диопсидом и эпидотом. **Серебро** в самородном виде (рис. 3, в) равновесно при температурах ниже 250°C, отсутствуя при ~150°C в интервале давлений от 3.0 до 7.0 кбар. Следовательно, оно, как и золото, ассоциирует с андрадитом и клинохлором. Акантит (рис. 4, а) характерен для температур 250-300°C при давлениях 1.0-7.0 кбар, ассоциируя с андрадитом, клинохлором и в меньшей степени – с эпидотом и пренитом. С модельным родингитовым парагенезисом поля равновесия самородного серебра и акантита также не пересекаются. **Платина**, как и в случае с габбро, практически вся осаждается в самородном виде (рис. 4, б) и в форме куперита (рис. 4, в), оставаясь в растворе в минимальных количествах. Моновариантная граница между этими формами проходит по линии от 50°C и 0.5 кбар до 250°C и 8.0 кбар. Самородная платина ассоциирует с андрадитом и клинохлором, куперит – с андрадитом, клинохлором, диопсидом, магнетитом, эпидотом и пренитом, полностью накрывая и поле модельного родингитового парагенезиса. **Палладий** в самородном виде (рис. 5, а) равновесен при самых низких модельных температурах (50-100°C) на всем интервале давлений, ассоциируя с андрадитом и клинохлором. Сульфидные формы палладия PdS (рис. 5, б) и Pd₄S (рис. 5, в) занимают практически всю оставшуюся модельную область за исключением участка, ограниченного по температуре значениями 350-450°C и по давлению – 4.5-8.0 кбар, где равновесны частично котульскит и меренскит. Моновариантная граница между полями равновесия сульфидных форм проходит по линии от 150°C и 0.5 кбар до 300°C и 7.5 кбар, поэтому PdS ассоциирует с андрадитом, клинохлором, диопсидом, магнетитом, эпидотом и пренитом, а Pd₄S – только с андрадитом и клинохлором. Котульскит (рис. 6, а) равновесен в

низко- и высокотемпературных условиях, оставляя практически свободной среднетемпературную зону за исключением участка при $\sim 400^\circ\text{C}$ и 2.5-4.5 кбар. Поле равновесия меренскита (рис. 6, б) ограничено интервалами $350\text{-}450^\circ\text{C}$ и 4.5-7.5 кбар, где он ассоциирует с андрадитом, диопсидом, клинохлором и эпидотом. Таким образом, из описанных форм палладия на поле модельного родингитового парагенезиса налагаются только поля равновесия сульфида палладия PdS (при давлениях ниже 4.0 кбар) и меренскита (при давлениях 4.5-6.5 кбар). При давлениях 2.0-2.5 кбар модельный родингит может также содержать равновесное *ртутное* оруденение (рис. 6, в).

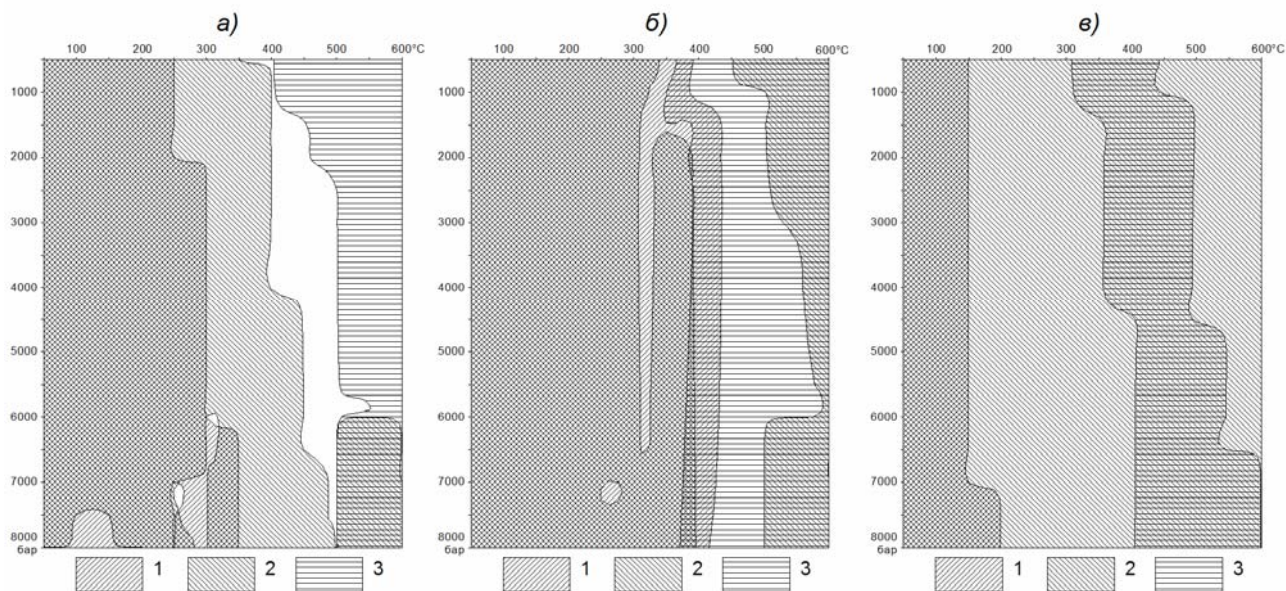


Рис. 1. Расчетные поля равновесия андрадита, клинохлора и диопсида в P-T координатах: а) – при изменении габбро, б) – при изменении пироксенита, в) – при изменении лерцолита. Условные обозначения: 1 – андрадит, 2 – клинохлор, 3 – диопсид.

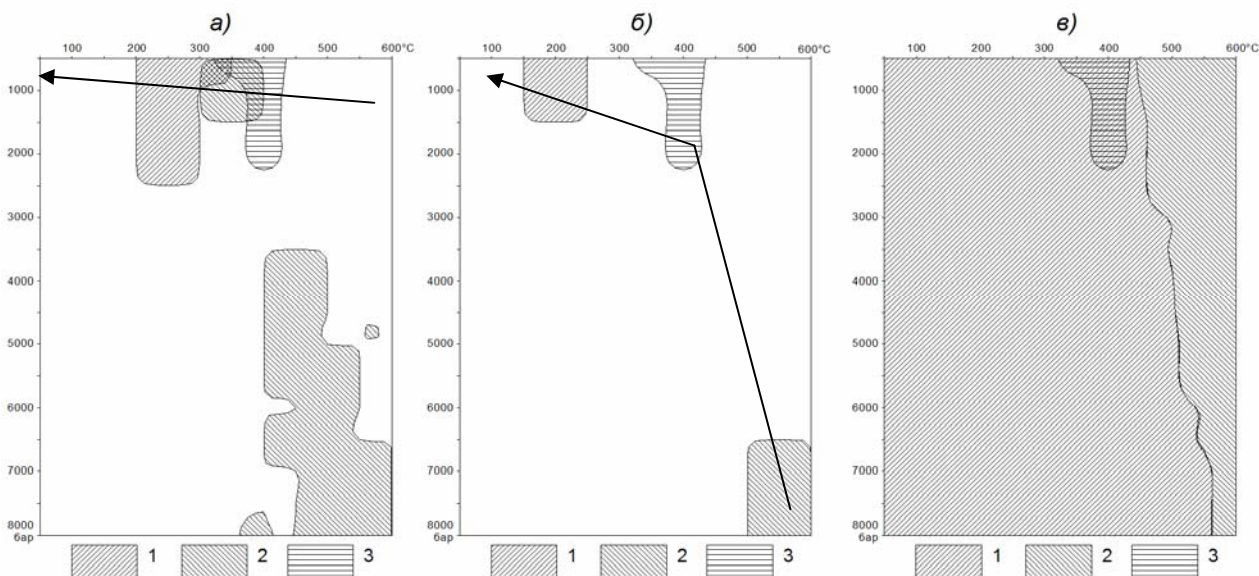


Рис. 2. Расчетные поля равновесия пренита, клинозоизита и пирита в P-T координатах: а) – при изменении габбро, б) – при изменении пироксенита. Условные обозначения: 1 – пренит, 2 – клинозоизит, 3 – пирит (с арсенопиритом). Стрелками показаны возможные тренды изменения P-T условий при неравновесном преобразовании исходной породы. в) – Расчетные поля равновесия антигорита, форстерита и пирита при изменении лерцолита. Условные обозначения: 1 – антигорит, 2 – форстерит, 3 – пирит (с арсенопиритом).

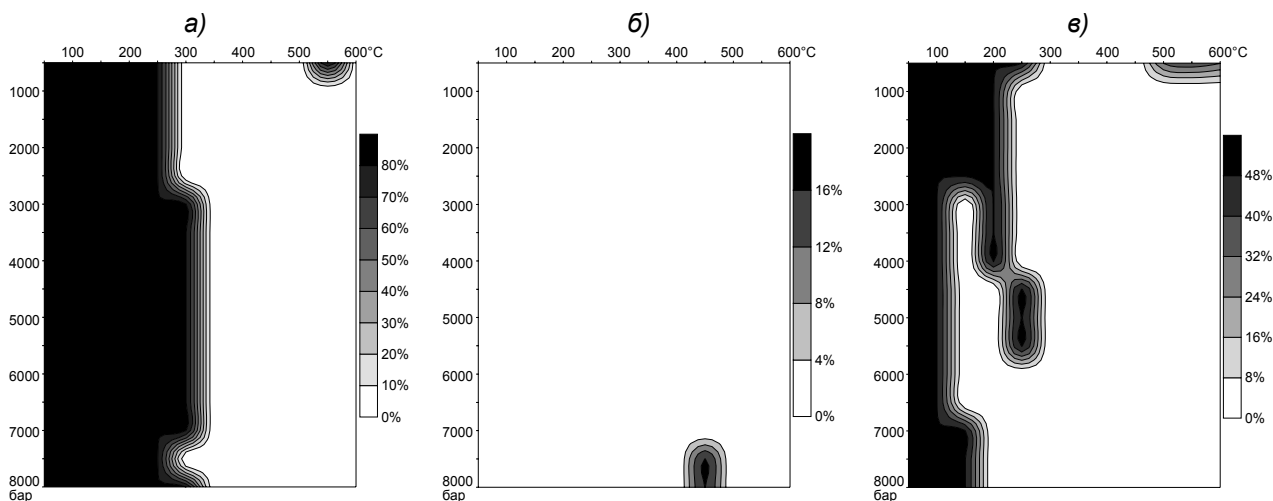


Рис. 3. Доля осажденного рудного компонента от исходной его массы (%) при исходной породе – пироксените. Рудные компоненты: а) золото в самородном виде; б) золото в форме калаверита $AuTe_2$; в) серебро в самородном виде.

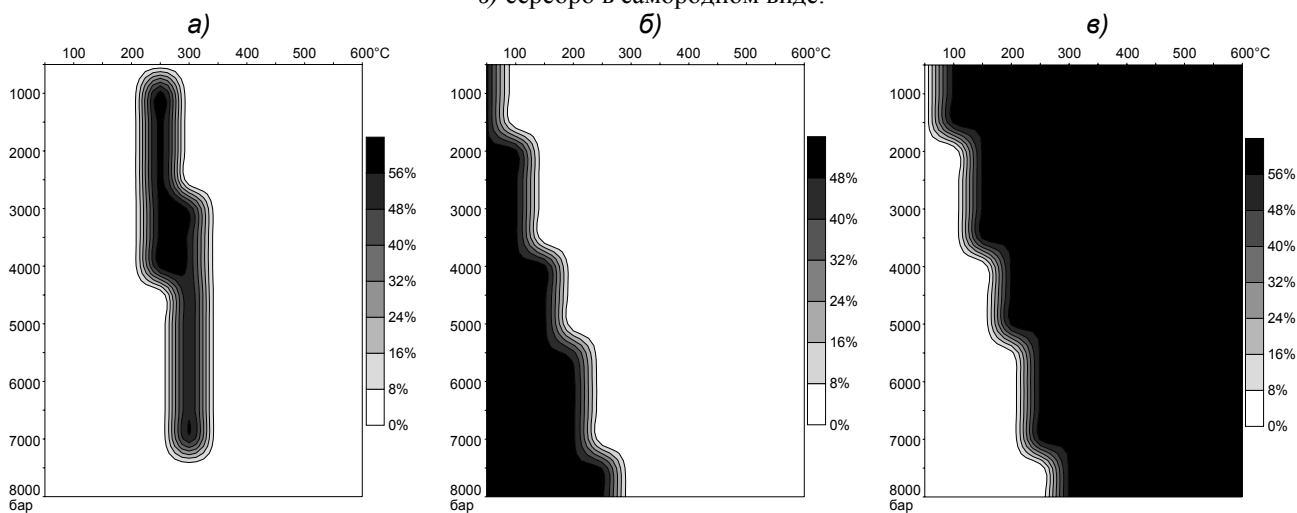


Рис. 4. Доля осажденного рудного компонента от исходной его массы (%) при исходной породе – пироксените. Рудные компоненты: а) серебро в форме акантита Ag_2S ; б) платина в самородном виде; в) платина в форме куперита PtS .

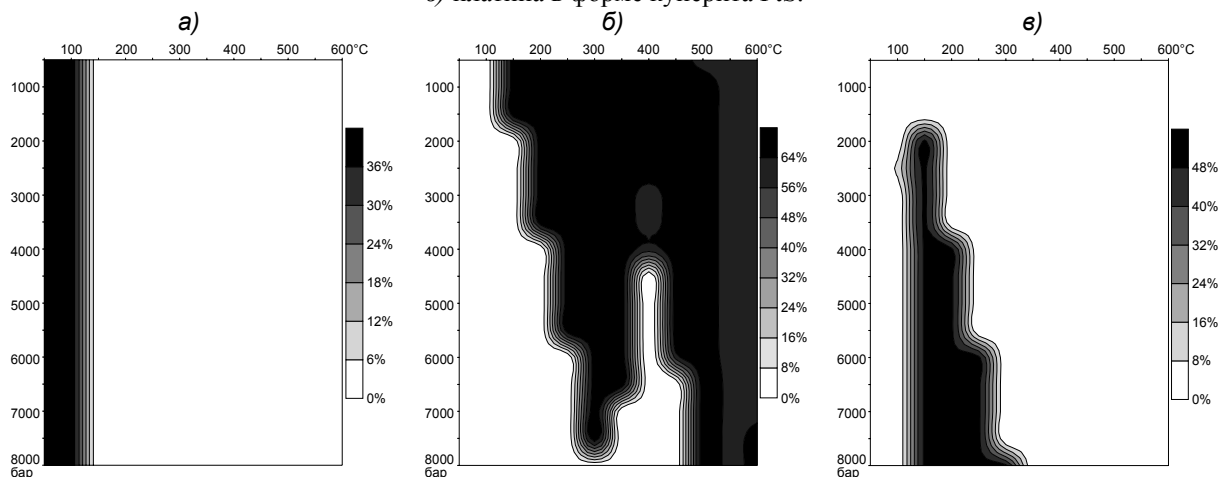


Рис. 5. Доля осажденного рудного компонента от исходной его массы (%) при исходной породе – пироксените. Рудные компоненты: а) палладий в самородном виде; б) палладий в форме PdS ; в) палладий в форме Pd_4S .

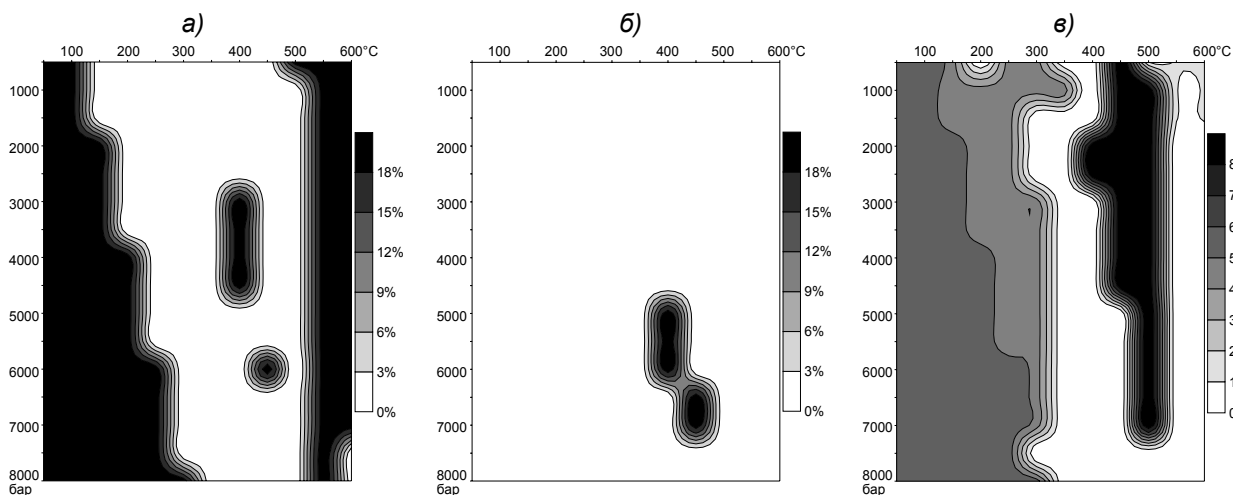


Рис. 6. Доля осажденного рудного компонента от исходной его массы (%) при исходной породе – пироксените. Рудные компоненты: а) палладий в форме котульскита PdTe; б) палладий в форме меренскита PdTe₂; в) ртуть в самородном виде.

При изменении лерцолита родингитовая ассоциация весьма маловероятна: поля андрадита и диопсида далеко отстоят друг от друга (рис. 1, в), а изменение исходной породы дает хлорит-серпентиновые равновесные ассоциации: ниже 450-550°C равновесен антигорит, для всей модельной P-T системы равновесен клинохлор. Антигорит граничит с форстеритом по моновариантной линии при 450-550°C, а при 350-400°C и 0.5-2.0 кбар может содержать сульфидную минерализацию (рис. 2, в).

Достоверность полученных результатов определяется методикой исследования – физико-химическим моделированием методом минимизации термодинамических потенциалов (в частности, свободной энергии Гиббса). Количественные значения интервалов температуры и давления проверить сложно, так как взгляды исследователей на образование данных пород слишком различаются, а методики анализа фактического материала, по сути дела, сводятся к термобарометрии, которая не дает исчерпывающих ответов. Тем не менее, полученные модельные парагенезисы соответствуют природным, наблюдаемым в родингитах юго-восточной части Восточного Саяна [Дамдинов и др., 2004].

Литература

Васильев В.И., Чудненко К.В., Жатнуев Н.С., Васильева Е.В. Комплексное компьютерное моделирование геологических объектов на примере разреза зоны субдукции // Геоинформатика. 2009. №3. С. 15–30.

Дамдинов Б.Б., Жмодик С.М., Миронов А.Г., Очиров Ю.Ч. Благороднометалльная минерализация в родингитах юго-восточной части Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. №5. С. 277–287.

АНАЛИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЬЮТЕРНОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Головных Н.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Методы исследования. Прогнозирование экологических последствий промышленных выбросов невозможно без системного анализа сложных интегрированных систем «природные ресурсы – технологические циклы – окружающая среда». Нами осуществлен инновационный подход к проблеме моделирования физико-химических процессов, связанных с образованием, переработкой и рециклингом производственных продуктов и

отходов. Использован прошедший многолетнюю проверку при решении ряда теоретических и прикладных задач программный комплекс (ПК) «Селектор» [Карпов, 1981].

Благодаря развитию теории физико-химического моделирования (ФХМ) созданы современные компьютерные алгоритмы для расчета сложных равновесий и динамики физико-химических систем [Ватолин и др., 1994; Karпов et al., 1997; Shvarov, Bastrakov, 1999]. Метод минимизации свободной энергии (МСЭ) [Карпов, 1981; Карпов и др., 2001; Чудненко, 2007] дает возможность определять равновесное соотношение фаз с учетом кинетических особенностей и метастабильного состояния компонентов. Это позволяет рассчитывать компонентный состав системы и распределение элементов между фазами.

При решении физико-химических задач методом минимизации свободной энергии используется систематизированный пакет входной информации, обеспечивающий быструю сборку, запуск, отладку и верификацию компьютерных моделей. В такой пакет входят: базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ и отдельных фаз; массивы мольных количеств исходных компонентов расходуемых сырьевых и технологических материалов; параметры технологических переделов.

ПК «Селектор» снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования моделей различной сложности и архитектуры. Его алгоритм позволяет производить расчеты химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где могут присутствовать водные растворы электролитов, газовые смеси, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма. Базы данных включают более 15000 химических соединений, веществ и минералов.

1. Моделирование процессов при вводе в систему энергии. При моделировании технологических процессов, в которых предусмотрен ввод энергии в исходные данные, вводятся ограничения на их содержание, отвечающее метастабильному равновесию. Метастабильный процесс характеризуется изменением энтропии ($\Delta S \rightarrow \min$), в отличие от полностью равновесного процесса, при котором энтропия стремится к максимуму ($S \rightarrow \max$).

2. Сложные динамические системы (мегасистемы). Моделирование динамических систем позволяет исследовать процессы в пространственно-эволюционном развитии. Динамика моделируемого процесса реализуется за счет того, что сопряженные подсистемы при переработке сырья обмениваются потоками вещества и энергии, оставаясь в состоянии метастабильных или динамических равновесий.

Модель мегасистемы формируется как совокупность взаимодействующих термодинамических подсистем – резервуаров. Резервуар соответствует реакционной зоне либо сопряженной стадии процесса. Его структура характеризуется мультисистемой (матрицей зависимых компонентов) индивидуальных химических соединений и фаз. Между резервуарами и внешней средой поддерживается материальный и энергетический баланс. Массоперенос осуществляется в виде потоков подвижных фаз с различной скоростью переноса. В каждую единицу времени (цикл) достигаются равновесия во всех резервуарах, и затем – перемещение вещества с потоками, согласно коэффициентам переноса.

3. Особенности моделирования технологических процессов. При моделировании технологических процессов выделяются базовые физико-химические объекты, функционирующие как единые системы, взаимодействующие с окружающей средой [Чудненко, Головных, 2010]. Для достижения оптимального баланса компонентов имитируются стационарные процессы, в которых учитывается вклад и динамика протекания сопряженных стадий, варьируются условия массо- и энергообмена. Разработка модели предусматривает предварительный анализ сырья, материалов и отходов, на основании чего готовятся компьютеризированные базы составов исходных веществ и компонентов. Учитываются характеристики основных и вспомогательных производств и переделов, технологические и физико-химические параметры процессов и компонентов, условия ввода в систему энергии и ее преобразования.

Модель имеет структурное и функциональное описание. Для представления динамических моделей (мегасистем) используются блок-схемы, которые отображают особенности процессов и корректно представляют их внутренний сценарий развития. Под действием сил, вызванных градиентами температуры, давления, осмоса, электрического поля, полученные продукты перемещаются в смежные резервуары, где завершается их преобразование в вещества, обладающие минимальной активностью и реакционной способностью – с наименьшим запасом свободной энергии. На завершающем этапе осуществляется вывод из реактора полученных продуктов и отходов, в окружающую среду поступают техногенные выбросы.

Системный анализ технологических процессов (на примере получения алюминия). При анализе процессов получения алюминия электролитическим способом важнейшее значение имеет корректировка состава криолит-глиноземных расплавов в процессе электролиза. Производственный цикл получения черного алюминия может быть рассмотрен с помощью отдельных моделей технологических процессов и подсистем.

1. Статическая модель криолит-глиноземного расплава. В основу компьютерной модели расплавленных компонентов положен физико-химический процесс растворения глинозема в расплаве криолита и других фтористых солей. Компьютерная модель включает массивы исходных данных; результаты расчетов изменения содержания фаз и структурных соединений в зависимости от температуры в интервале $t = 500-1100$ °С и КО от 1.0 до 3.5. Термодинамические свойства отдельных веществ взяты из баз данных ПК «Селектор», определенная их часть подготовлена на основании литературных данных.

Образование жидкой фазы при нагревании шихтовых материалов отмечается при температурах выше 680–730°С. Фаза расплава представлена гомогенной смесью криолита, хиолита, фторидов натрия, алюминия, кальция, глиноземом. Расплав электролита характеризуется технологическим модулем или криолитовым отношением (КО), задаваемым путем изменения мольных соотношений NaF/AlF_3 . Можно выделить при 930-970°С две области равновесных составов электролита: первая – с низким модулем ($\text{КО} \leq 2.2$), где растворителем является преимущественно хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$; и вторая – с более высоким модулем ($\text{КО} > 2.2$), в которой растворитель представлен криолитом Na_3AlF_6 с примесью хиолита. В жидком состоянии также возможно существование ряда соединений: NaAlF_4 , Na_2AlF_5 , AlF_3 , SiO_2 , Na_2SiO_3 , Na_2S , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 .

Растворимость глинозема в расплавах фтористых солей определяется равновесным соотношением в системе $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})$ и твердыми фазами, содержащими глинозем. При $\text{КО} > 2.2$ и $t \geq 930$ °С концентрация $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})$ может достигать 19 масс%.

Основу твердых фаз, находящихся в равновесии с расплавом в области КО от 1.7 до 3.5, составляет криолит и глинозем ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), при $\text{КО} < 1.7$ – глинозем. В качестве примесей в состав твердых фаз могут входить алюминаты, алюмосиликаты, силикаты, сульфиды, сульфаты, карбонаты, карбиды, твердый углерод.

В моделях расплава с $\text{КО} \leq 2.0$ установлен высокий выход газовой фазы. Основные компоненты газовой фазы – NaAlF_4 и AlF_2O , содержание других незначительно. При повышении температуры эмиссия фтора из низкомолекулярного расплава увеличивается, в интервале от 900°С до 1000°С она возрастает с 8 до 15%. Образование газовой фазы в моделях расплава с $\text{КО} \geq 2.2$ отличается меньшими масштабами, потери фтора при 1000°С не превышают 1.2% (0.5% при $\text{КО} = 2.55$).

2. Балансовая модель электролиза. В условиях стабильного режима электролиз рассматривается как динамически равновесный процесс. Его технологический баланс поддерживается за счет того, что сопряженные резервуары (газоочистка - анод - электролит - катод - подина электролизера) находятся в состоянии метастабильного временного равновесия и обмениваются между собой и внешней средой потоками вещества и энергии.

Этот процесс сопровождается фазовыми превращениями компонентов. Так, основные структурные соединения расплава – $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{ж})$, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{ж})$ – переходят в кристаллическое

состояние, а также диссоциируют на ионы Na^+ и алюмофторидов AlF_6^{3-} , AlF_4^- . Соединение $\text{NaAlOF}_2(\text{ж})$ и другие оксифториды, образующиеся при взаимодействии глинозема с криолитом, частично распадаются на ионы Na^+ и AlOF_2^- . Повышенная летучесть фторидов при нагревании сырьевых материалов вызывает выделение из расплава ряда газообразных компонентов (NaAlF_4 , AlF_2O).

Поступающая в систему электрическая энергия повышает запас ее внутренней энергии, что способствует увеличению термодинамической активности компонентов, прежде всего ионов AlF_4^- , AlF_6^{3-} , AlOF_2^- в криолит-глиноземном расплаве.

Ионы, участвуя в процессе электрохимического разложения растворенного глинозема и затрачивая энергию на выделение жидкого алюминия $\text{Al}(\text{ж})$ на катоде, снижают свою термодинамическую активность, что приводит к изменению важной технологической характеристики – электрохимического потенциала Нернста.

В результате разрядки ионов, окисления угольного анода и других химических реакций, сопровождающих процесс электролиза, наряду с получением новых конденсированных фаз происходит образование значительного количества газообразных соединений (CO , CO_2 , CF_4 , HF). Анализ показывает, что компоненты расплавов в условиях электролиза подвергаются глубоким физико-химическим преобразованиям. Согласно моделированию: 62.1% алюминия находится в ионизированном состоянии (AlF_4^- , AlOF_2^- , AlF_6^{3-}); степень испарения расплава 1.82% (NaAlF_4 , OAlF_2); при $E = 1.44$ В начинает выделяться жидкий алюминий (1.32% от массы системы).

Полный цикл работы электрохимической системы характеризуется уменьшением ее свободной энергии ΔG (Дж), количество которой равноценно изменению электрохимического потенциала E (В): $-\Delta G = nFE$ (2), где n – число зарядов электричества; F – константа Фарадея (Дж/В).

Результаты верификации статической модели криолит-глиноземного расплава и динамической модели электролиза хорошо согласуются с теоретическими положениями, известными в электрометаллургии, и адекватны производственно-статистическим данным. Разработанные модели были использованы при выполнении балансовых инженерно-технологических обследований процесса электролиза [Golovnykh et al., 2004].

3. Модель газоочистки. В моделируемых газах электролиза установлены: NaAlF_4 , AlOF_2 , HF , AlF_3 , NaF , SiF_4 . Преобладающим фторсодержащим компонентом является тетрафторалюминат натрия NaAlF_4 , содержание которого в производстве не контролируется. Соотношение отдельных соединений определяется величиной KO , а также температурами зон газоочистки.

Снижение температуры отходящих газов по мере выноса соединений фтора в системы газоудаления сопровождается превращениями. Конденсированными продуктами служат высокодисперсные натриево-алюминиевые фториды и глинозем. В газовой фазе остается фтористый водород, который, являясь продуктом разложения и гидролиза фторидов, поступает в составе охлажденных газов в систему очистки газов. Снижение криолитового отношения расплава $\text{KO} < 2$ приводит к резкому увеличению фторсодержащих выбросов и ухудшению растворимости глинозема в расплаве.

Присутствие частиц размером менее 30 мкм в составе газопылевых выбросов нельзя объяснить только механическим уносом при загрузке сырьевых материалов. Образование высокодисперсных отходов достигает 40 кг при выпуске 1 т Al , что согласно результатам физико-химического моделирования является следствием конденсации компонентов газовой фазы в системах газоочистки. Очевидно, избежать полностью образования высокодисперсных отходов в процессе электролиза невозможно, поэтому требуется улавливание, технологическая переработка и рециклинг указанных отходов.

Выводы. Методология физико-химического моделирования технологических процессов основана на алгоритме минимизации свободной энергии. В ходе моделирования

наряду с равновесными условиями учитываются и метастабильные равновесия. Сложные динамически неравновесные процессы моделируются с помощью объединения отдельных систем в мегасистему, в которой сопряженные системы (резервуары) связаны потоками подвижных фаз, что позволяет имитировать перемещение вещества и энергии. К настоящему времени разработаны компьютерные модели электрометаллургических процессов, позволяющие решать конкретные проблемы промышленной экологии в производстве алюминия.

Литература

Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981. – 248 с.

Карпов И. К., Чудненко К. В., Кулик Д. А., Авченко О. В., Бычинский В.А. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. № 11. С. 1207-1219.

Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач. Автореферат диссертации доктора геолого-минералогических наук. – Иркутск, ИрГТУ, 2007. – 54 с.

Чудненко К.В., Головных Н.В. Использование метода физико-химического моделирования при оптимизации техногенных систем и технологических процессов. Экологические проблемы Северных территорий и пути их решения. Материалы III-ей Всероссийской научной конференции с международным участием. – Апатиты, Издательство Кольского научного центра РАН, 2010. С. 31-36.

Golovnykh N.V., Dorofeyev V.V., Bychinsky V.A., Polonsky S.B. A concept of technical measures aimed at improvement of fluorine balance during aluminium reduction // 15-th International Symposium of IKSIBA «Aluminium Industry within World Economy: Problems and Trend of Development». Edited and published by JSC «VAMI», S. Petersburg, 2004, Travaux IKSIBA, V. 31, № 35, P. 236-240.

Karpov J. K., Chudnenko K. V., Kulik D. A. Modeling chemical mass-transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // Amer. J. Sci. 1997. V. 297. P. 767-806.

Shvarov Yu. V., Bastrakov E.N. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. User's Guide. // AGSO Record. 1999/25, Canberra, 1999. – 56 p.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВОДЫ С ПОРОДАМИ И РУДАМИ ВОЛЬФРАМОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОМ-ГОРХОН (ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Ерёмин¹ О.В., Эпова¹ Е.С., Смирнова² О.К., Юргенсон¹ Г.А.

¹ *Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
г. Чита, e-mail yeroleg@yandex.ru*

² *Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ*

Введение

Бом-Горхонское вольфрамовое месторождение расположено в юго-восточной части Забайкальского края, недалеко от села Новопавловка. Рудные проявления представлены кварц-гюбнерит-сульфидными жилами в гранитных массивах. В настоящее время на действующем руднике ведётся добыча и обогащение вольфрамовых руд. В предлагаемой работе представлено изучение взаимодействий руд и пород месторождения со слабокислыми

растворами серной кислоты с целью оценки подвижности рудных элементов и их возможного влияния на окружающую среду.

Материалы и методы

Образцы пород отобраны из карьера месторождения. Минералогический анализ проведён для пяти классов: крупностью более 1 мм; 0.5-1 мм; 0.5-0.1 мм; 0.1-0.074 мм, менее 0.074 мм. Использовались методы разделения в бромформе, магнитная и электромагнитная сепарация с применением магнитов Сочнева и электромагнита УЭМ-1. Все классы взвешивались на электронных весах и изучались под биноклем, при необходимости в иммерсионных препаратах. Во всех классах отмечен гюбнерит, представленный таблитчатыми, реже призматическими зёрнами. Шеелит также содержится во всех фракциях, около половины этого минерала отмечается в сростках с гюбнеритом. Из рудных минералов также присутствует пирит, часто в сростках с кварцем. Сфалерит наблюдается в пластинках неправильной формы, реже в зёрнах. Висмутин отмечен во всех классах. При изучении аншлиф-брикетов установлено, что висмутовый минерал представлен также анизотропной свинцово-висмутовой сульфосолью типа айкинита. В небольших количествах отмечены халькопирит, ковеллин и магнетит. Из породообразующих минералов определены кварц, полевые шпаты, эпидот, мусковит и биотит.

Техногенные воды отобраны из старых отстойников рудника. Химический анализ макрокомпонентного и микрокомпонентного состава проведён методами «мокрой» химии, атомно-абсорбционной спектроскопии и потенциометрии.

Растворы серной кислоты для экспериментов по выщелачиванию готовились из дистиллированной воды и концентрированной кислоты марки ЧДА.

Экспериментальная часть

Динамичные эксперименты по сернокислотному выщелачиванию Бом-Горхонских руд проводились в прозрачных пластиковых сосудах объемом 20 мл, в которые помещались образцы дробленой руды весом 40 г, крупностью 1÷2 мм и 3÷4 мм. Руда перед экспериментом промывалась дистиллированной водой и высушивалась в сушильном шкафу при температуре 120°C. На одну навеску приходилось 500 мл сернокислого раствора. Исходные растворы имели pH=2, кислотность определялась pH-метром «Анион-7000» с использованием универсального pH-электрода ЭСК 10601/7. Регулярная подача свежего раствора обеспечивалась с помощью перистальтического насоса «Peristaltic pump type pp1-05» с постоянной скоростью 1.5 мл/мин. Руда на протяжении всего эксперимента была погружена в протекающий раствор. Конечные растворы отбирались по 45 мл, химический анализ последних проводился методом ICP-84T.

Выщелачивание дробленых образцов Бом-Горхонской руды сернокислотными растворами показали высокую мобильность следующих элементов Zn, Pb, Cu, Cd, W, Fe, Sr, Ca, Mn. Изменение их концентраций в отработанных растворах представлены на рисунках 1-8. Содержание Ag и Y с течением времени в растворе не меняется и составляет 0.01 мг/л и 0.02 мг/л соответственно.

Во всех случаях максимальные значения концентраций характерны для первых минут выщелачивания, после чего постепенно снижаются, за исключением Sr, Ca и Mn. Содержание этих элементов с течением времени в растворе повышается, такая закономерность характерна лишь для опытов с рудой крупностью 1÷2 мм. В целом, все динамичные эксперименты показали, что более интенсивно идет преобразование руды именно этой фракции.

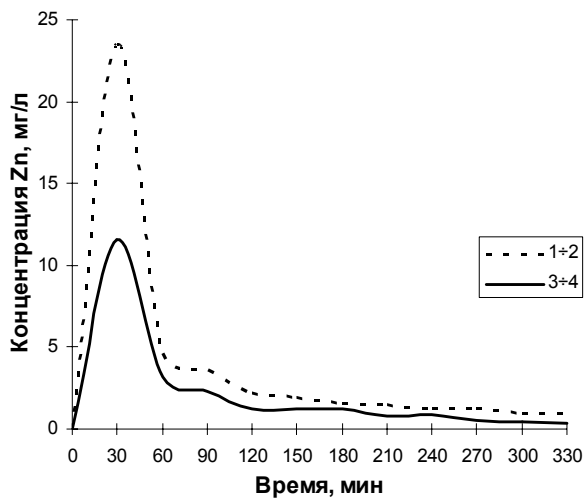


Рис. 1. Изменение концентрации Zn в отработанном растворе

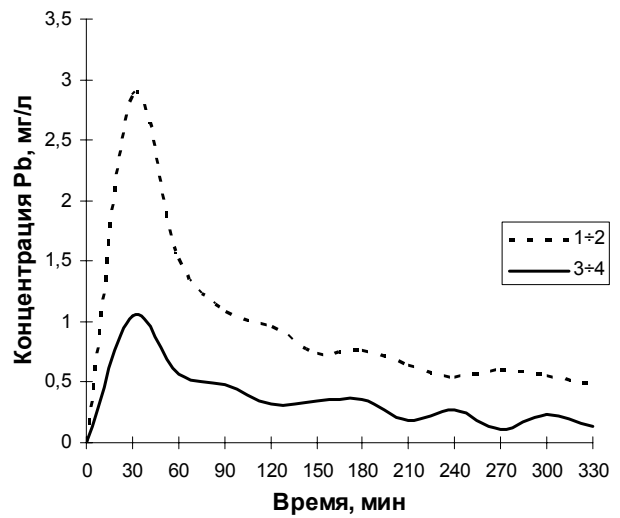


Рис. 2. Изменение концентрации Pb в отработанном растворе

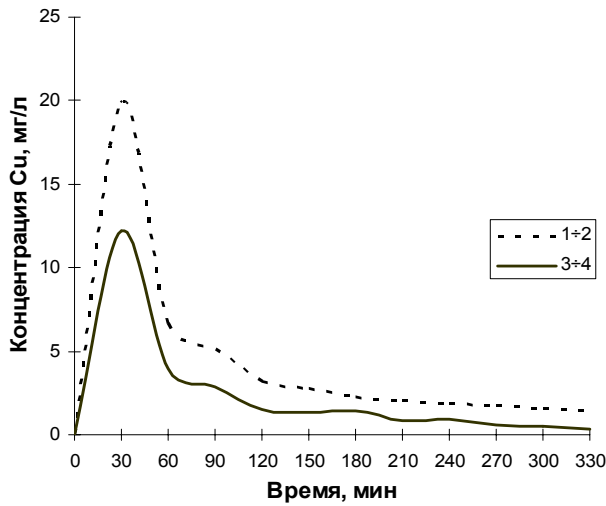


Рис. 3. Изменение концентрации Cu в отработанном растворе

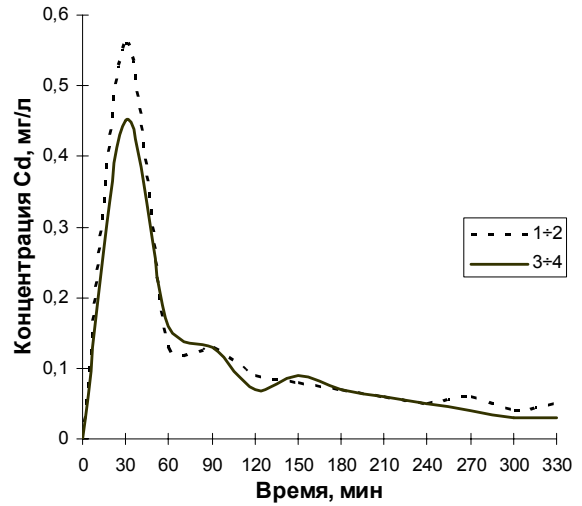


Рис. 4. Изменение концентрации Cd в отработанном растворе

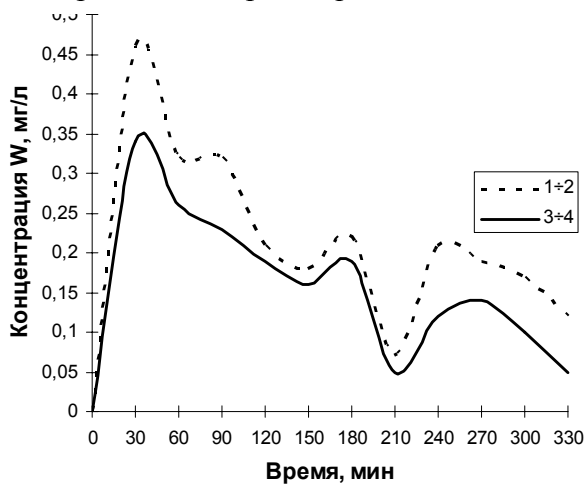


Рис. 5. Изменение концентрации W в отработанном растворе

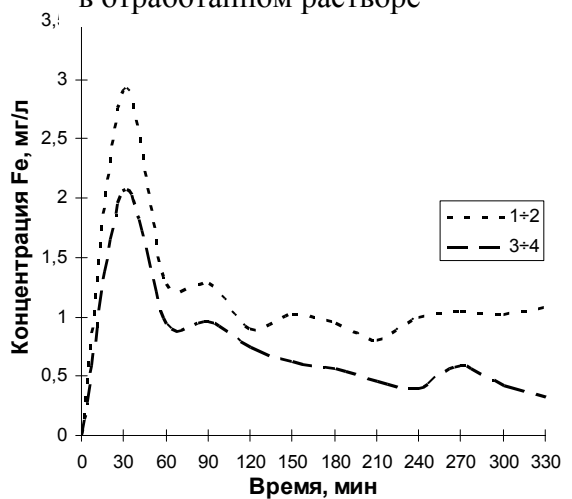


Рис. 6. Изменение концентрации Fe в отработанном растворе

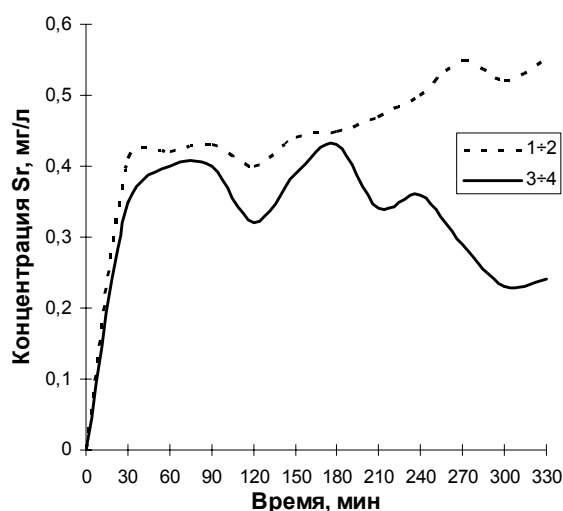


Рис. 7. Изменение концентрации Sr в отработанном растворе

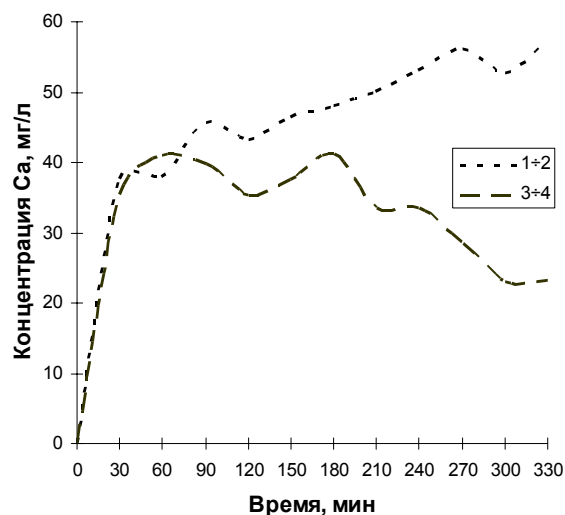


Рис. 8. Изменение концентрации Ca в отработанном растворе

Термодинамическая модель равновесных состояний вод старых отстойников

Для макрокомпонентов раствора старых отстойников рудника (таб.1) а также (Sr, Li, Cu, Cd, F) (таб.2) была сформирована термодинамическая модель равновесий с твёрдыми фазами в среде программного комплекса «Селектор» [Чудненко, 2010]. Рассмотрены два варианта: при контакте с современной атмосферой (окислительная среда) и в анаэробных условиях – при отсутствии контакта с земной атмосферой (восстановительные условия).

Возможные компоненты модельной системы формировались из баз данных термодинамических свойств газов, твёрдых веществ и компонентов водных растворов [Рид и др, 1982; Johnson et al. 1992; Yokokawa, 1988; Harvie et al. 1984].

Выпадающие в осадок фазы представлялись твёрдыми растворами кристаллогидратов для каждого химического класса (сульфаты, карбонаты и др.)

Результаты моделирования при стандартных температуре и давлении приведены ниже.

Окислительная среда. Равновесные с литром раствора твёрдые фазы представлены: биотит – 1.0 г, монтмориллонит – 0.1 г, бианкит – 0.7 г, окись марганца, гидроокись железа (гидрогётит с примесью гидроксида меди), диаспор ($AlOOH$, $Al_2O_3(H_2O)$) – 0.2 г, доломит – 1.5 г с примесью кадмия, стронций выпадает в осадок в виде сульфата. Литий и фтор остаются в растворе. Равновесный раствор имеет слегка щелочную среду $pH = 8.3$ и электродный потенциал составляет $Eh = 734$ мВ.

Таблица 1.

Химический состав макрокомпонентов воды нижнего отстойника (мг/л)

Компонент	K+Na	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Zn	Si	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	CO ₂
Содержание	2266.2	340.7	255.2	331.5	356.2	61.33	179.1	25.4	4623.1	74.8	356.7

Таблица 2.

Химический состав микрокомпонентов воды нижнего отстойника (мкг/л)

Компонент	Sr	Li	Cu	Cd	W	La	Ce	Nd	Gd	Dy	U	F	NO ₃
Содержание	2299	2071	1442	2770	2	1604	4039	866	186	130	564	3400	400

Восстановительная среда. Равновесные фазы с литром раствора в граммах: монтмориллонит – 0.1, карбонаты – 1.7, сульфаты – 2.3, сульфиды – 0.4, диаспор – 0.7. Основную массу карбонатов представляет доломит, включающий карбонаты железа, марганца, магния и стронция. Сульфаты представлены солями цинка, калия и магния.

Сульфиды выпадают в осадок в виде марказита, медь переходит в борнит, кадмий в CdS. Литий и фтор присутствуют в растворённом виде. Кислотность раствора составляет $\text{pH} = 6.9$, электродный потенциал соответствует восстановительным условиям и равен $E_h = -154$ мВ.

Результаты и обсуждение

По результатам проведённых экспериментов и модельных расчётов можно сказать, что все рудные элементы и их примеси активно выносятся при контакте со слабокислыми серными растворами, что в природных условиях способствует их активному распространению из областей хранения продуктов горного производства и способствует концентрированию металлов в водоотстойниках, с последующим их осаждением в виде различных твёрдых фаз, зависящих от восстановительных или окислительных условий среды.

Литература

Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

Harvie C.E., Moller N.M., Weare J.H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C // GCA. 1984. V. 48. P. 723-751.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C., SUPCRT 92: A software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 °C to 1000 °C // Computers and Geosciences. 1992. V. 18. № 7. P. 899-947.

Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry, Tsukuba Ibaraki 305, Japan. 1988. V.83. P. 27-118.

СУЛЬФОАРСЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА В РУДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ (ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Казьмин¹ Л.А., Вилор² Н.В., Павлова² Л.А.

¹Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, e-mail: kazmin@igc.irk.ru

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vilor@igc.irk.ru

Рудно–минеральным фоном крупнейших месторождений золота является парагенезис арсенопирит (АПИ)+пирит(ПИ) с широким распространением замещений ранних пиритовых генераций арсенопиритом и его ассоциацией с «арсеникальным», мышьяковистым пиритом – ПИ_{As}. Рассмотрена ассоциация АПИ+ПИ+ПИ_{As} на рудном месторождении Верный (Бодайбинский рудно-россыпной район, Восточная Сибирь) с запасами около 200 т золота. Содержания Au и As в руде прямо пропорциональны. Концентрации мышьяка не превышают 3 вес % при квазиоднородном, неравномерном и нечетко зональном распределении в ПИ_{As}. По содержанию As в «арсеникальных» пиритах выделяется группа с замещающей серой (As_{средн} 0.443 вес. %), ПИ_{As} 1:

Fe	1.0036	S	1.9624	As	0.0187	Co	0.0068	Ni	0.0084
$\sigma \pm$	0.0017		0.0115		0.0137		0.0027		0.0055

и группа составов с мышьяком, замещающим серу и железо (As_{средн} 1.545 вес. %), ПИ_{As} 2:

Fe	0.9903	S	1.9244	As	0.0627	Co	0.0132	Ni	0.0093
$\sigma \pm$	0.005		0.019		0.0189		0.0127		0.012

Цель работы состоит в изучении формирования АПИ+ПИ ассоциации, содержащей ПИ_{As}, путем физико-химического моделирования (ФХМ) процесса минералообразования при температурах, давлениях и концентрациях, типичных для месторождений золота с сульфоарсенидной системой **Fe–As–S–Na–Cl–H–O**, для последующего включения в расширенный список компонентов с золотом и золотомышьяковистыми комплексами.

Термодинамический анализ и результаты ФХМ в системе **Fe-As-S-Cl-Na-H-O** получены с применением программного комплекса ПК «Селектор» в ходе решения прямых задач моделирования [Чудненко, 2010]. Температура Т, давление Р и исходный параметр кислотности-щелочности рН, заданный составом раствора, являются независимыми факторами состояния. Химическое взаимодействие в рудной системе оценивается ПК по алгоритму минимизации изобарно-изотермического потенциала – энергии Гиббса G(T,P). Открытая мультисистема формирования оруденения воспроизведена способом проточных реакторов и последовательных резервуаров с поступлением раствора из внешней среды. Рассмотрены 3 варианта (табл.1), свойственные большинству жильных и жильно-вкрапленных золотых месторождений, в том числе и дислоцированных среди углеродисто-сланцевых толщ: 1) просачивания–перколяции, 2) растекания и 3) стягивания–«всасывания». Определена изобарическая устойчивость парагенезисов минеральных фаз в трехмерном пространстве независимых параметров: рН (кислотности–щелочности), t°C (температуры 100-300°C и давления 300 бар), -lg п/р (где п-масса реагирующего пирита, р–1 кг раствора, mH₂S 0.001). Термодинамические константы согласованы для Fe комплексов в растворе: тиоарсенидов, арсенидов, арсенатов Fe и Na, а также для минеральных фаз – АПИ и ЛЕ (лелингита). Расчетные функции ПИ_{As} получены при согласовании серии составов [Blanchard et al, 2007], представленной 4 стехиометрическими миналами: ПИ_{As1} - Fe_{0.96875} S₂ As_{0.03125} (1 As замещает 1 Fe); ПИ_{As2} - Fe S_{1.96785} As_{0.03125}(1 As S замещает 1 S₂); ПИ_{As3} - Fe S_{1.93375} As_{0.03125} (1 As замещает 1 S₂ + 1 S_{вакансия}); ПИ_{As4} - Fe S_{1.93375} As_{0.0625} (2 As⁻¹ замещает 1 S₂²⁻). Их функции ΔG⁰_{t298.25} получены при пересчете энергии растворения [Blanchard et al, 2007].

В рассчитанных вариантах по резервуарной модели образуется трехчленная колонка взаимодействия ПИ матрицы с фильтрующимся сульфоарсенидным раствором (табл. 1), сложенная внешней тыловой зоной (I) с ПИ и ПИ_{As}, (-lg п/р = 1-2), переходной зоной (II) (-lg п/р =

Таблица 1. Рассчитанные парагенезисы при взаимодействии пирита ранней рудной стадии с сульфоарсенидным раствором

А								Б														
pH	t°C	-lg п / р						I						II		III		t°C	pH			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	6	5	4	3			2	1	
		П а р а г е н е з и с						П а р а г е н е з и с														
0.1 HCl 1.65	300	11	22	33	33	33	33	11	11	P-P	33	33	33	33	33	33	33	33	P-P	11	300	0.1
	250	11		22	33	33	33	11	11	P-P	33	33	33	33	33	33	33	33	P-P	11	250	HCl
	200	00	11					11	11	P-P	P-P	P-P	p-p	22	P-P	P-P	P-P	P-P	11	11	200	1.65
	150	11		22	22	22	22	00	11	P-P	22	22	22	22	22	22	22	22	P-P	11	150	1.65
	100	11	11	22	22	22	22	11	11	11	22	33	33	33	33	33	22	00	00	100	0.01	
0.01 HCl 2.5	300	11	11	22	33	33	33	11	11	11	P-P	33	33	33	33	33	22	11	11	300	0.01	
	250	11	11		22	22	22	11	11	11	P-P	P-P	22	22	22	P-P	P-P	11	11	250	HCl	
	200	11						11	11	11	P-P	22	22	22	22	P-P	P-P	11	11	200	2.5	
	150	11	11	11	22	22	22	11	11	11	P-P	22	22	22	22	22	P-P	11	11	150	2.5	
0.001 HCl 3.65	300	11	55	55	22	22	22	11	11	11	55	22	22	22	22	22	55		11	11	300	0.001
	250	11			22	22	22	11	11	11	00	22	22	22	22	22		11	11	250	HCl	
	200	11	11	2200	22	22	22	11	11	11		P-P	22	22	22	22		11	11	200	3.65	
	150	11	11			PE	PE	11	11			22	22	22	22	22		11	11	150	3.65	
0.0001 HCl 4.14	300	11	55	55	22	22	22	11	11	11	55	22	22	22	22	22	55	11	11	300	0.0001	
	250	11	11	11	22	22	22	11	11	11		22	22	33	22	22	11	11	11	250	HCl	
	200	11	11					11	11			22	22	33	33	22	11	11	11	200	4.08	
	150	11	11	200	22	22	22	11	11			22	22	22	33	22			11	150	4.08	
0.0001 NaOH, 4.2	300	11	55	55	22	22	22	11	11	11	55	22	22	22	22	22	55	55	11	11	300	0.0001
	250	11	11	11	22	22	22	11	11	11		22	22	22	22	22	11	11	11	250	NaOH,	
	200	11	11					11	11			22	22	22	22	22	11	11	11	200	4.2	
	150	11	11					11	11			22	22	22	22	22		11	11	150	4.2	
0.001 NaOH 4.8	300	11	55	55	22	22	22	11	11	11	55	22	22	22	22	22	55	55	11	11	300	0.001
	250	11	11	11	22	22	22	11	11	11	11	22	22	22	22	22	11	11	11	250	NaOH	
	200	11	11	11	22	22	22	11	11	11	11	22	22	33	22	22	11	11	11	200	4.8	
	150	11	11					11	11	11		22	22	33	33	22		11	11	150	4.8	
0.0016 NaOH 5.96	300	11	55	55	22	22	44	11	11	11	55	22	22	22	33	33	55	55	11	11	300	0.0016
	250	11	11	55	22	22	22	11	11	11	11	22	22	22	22	22	55		11	11	250	NaOH,
	200	11	11	22	22	22	22	11	11	11		22	22	22	22	22		11	11	200	5.96	
	150	11	11					11	11	11	11	22	22	22	22	22		11	11	150	5.96	
0.003 NaOH 6.64	300	11	55	55	44	44	44	11	11	11	55	22	44	22	22	22	55	11	11	300	0.003	
	250	11	11	55	22	44	44	11	11	11	11	22	22	22	22	22	11	11	11	250	NaOH	
	200	11	11					11	11			22	22	22	22	22		11	11	200	6.64	
	150	11	11					11	11		11	22	22	22	22	22		11	11	150	6.64	
0.01 NaOH 7.2	300	55	55	55	44	44	44	11	11	11	55	44	44	44	44	44	55	11	11	300	0.01	
	250	11	11	55	22	44	44	11	11	11	11	22	22	44	22	22	55	11	11	250	NaOH	
	200	11	11					11	11			22	22	22	22	22	55	2205	55	11	200	7.2
	150	11	11	11	11	22	22	11	11			22	22	22	22	22	2205	55	11	150	7.2	
0.1 NaOH 8.2	300	55	55	55	44	44	44	11	11	11	55	55	22	44	44	44	55	55		300	0.1	
	250	11	11	55	55	22	44	11	11	11	55	55	22	44	44	44	552	552		250	NaOH	
	200	11	11	55	55	22	22	11	11			55	22	44	44	22	55	551	11	200	8.2	
	150	11	11	11	11	22	22	11	11			55	22	22	22	22	55	551	11	150	8.2	

Примечание: 1) стрелки – направление фильтрации раствора; 2) парагенезисы: 11-пирит, 00- As пирит, 22-арсенопирит, 33-элементарный As + арсенопирит, 55-магнетит, 44- лелингит, 2200 -мышьяковистый пирит + арсенопирит, PE-реальгар. А,Б,В динамические режимы. А- перколяция, Б-стягивание, В-растекание. I – III-зоны замещения; I-тыловая, II-переходная, III-фронтальная

Таблица 2.

Рассчитанные концентрации As, Fe (м) и состав их водных комплексов (мол.%) в зависимости от температуры, pH и $-\lg p/p$ в режиме перколяции

Элемент t, °C	HCl 0.1 м, pH = 1.85			NaOH = 0.00001 м, pH = 4.14			NaOH = 0.1 м, pH = 8.15		
	- lg p/p								
	1	3	6	1	3	6	1	3	6
As 150	0.0118 H ₃ AsS ₃ 97.15 H ₅ As ₂ S ₅ 28.3 As ₅ S ₃ ³⁻ 0.03	1.71·10⁻³ H ₃ AsS ₃ 98.99 H ₅ As ₂ S ₅ 0.9 As(HS) ²⁺ 0.11	1.3·10⁻³ H ₃ AsS ₃ 98.99 H ₅ As ₂ S ₅ 1.19 As(HS) ²⁺ 0.13	3.95·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 83.18 H ₂ AsS ₃ ⁻ 5.07 H ₄ As ₂ S ₅ ⁻ 11.75	2.22·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 94.55 H ₂ AsS ₃ ⁻ 5 H ₄ As ₂ S ₅ ⁻ 0.45	1.99·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 90.31 H ₂ AsS ₃ ⁻ 8.67 H ₄ As ₂ S ₅ ⁻ 0.45	0.0137 AsS ₃ ³⁻ 89.7 HAsS ₃ ²⁻ 10.29 As ₂ S ₅ ⁴⁻ 0.02	0.0137 AsS ₃ ³⁻ 99.39 HAsS ₃ ²⁻ 0.52 H ₂ AsS ₃ ⁻ 0.08 As(OH) ₄ ⁻ 0.01	0.0137 AsS ₃ ³⁻ 99.85 HAsS ₃ ²⁻ 0.11 As(OH) ₄ ⁻ 0.02 H ₂ AsO ₃ ²⁻ 0.01 NaAsO ₃ ²⁻ 0.02
Fe 150	0.0424 Fe ²⁺ 44.4 Fe(HS) ⁺ 51.27 FeCl ⁺ 4.3 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.03	0.0334 Fe ²⁺ 57.1 Fe(HS) ⁺ 37.3 FeCl ⁺ 5.5 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.1 FeAs(HS) ⁴⁺	0.0236 Fe ²⁺ 62.47 Fe(HS) ⁺ 31.45 FeCl ⁺ 6.04 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.1 FeAs(HS) ⁴⁺	9.24·10⁻⁵ Fe ²⁺ 2.36 Fe(HS) ⁺ 96.47 Fe(HS) ₂ 1.17	1.99·10⁻⁴ Fe ²⁺ 1.65 Fe(HS) ⁺ 98.15 Fe(HS) ₂ 0.2	2.08·10⁻⁴ Fe ²⁺ 2.06 Fe(HS) ⁺ 97.79 Fe(HS) ₂ 0.14	2.164·10⁻⁸ Fe(HS) ⁺ 68.75 Fe(HS) ₂ 17.31 Fe(HS) ₃ 13.94	9.21·10⁻⁷ Fe(HS) ⁺ 40.54 Fe(HS) ₂ 12.16 Fe(OH) ₂ 44.59 Fe(OH) ₃ 2.7	8.62·10⁻⁹ Fe(OH) ₂ 99.88 Fe(OH) ₃ ⁻ 0.12
As 300	0.01945 H ₃ AsS ₃ 99.99 H ₂ AsS ₃ ⁻ 0.01	0.01945 H ₃ AsS ₃ 99.97 H ₃ AsO ₃ 0.02 As(HS) ²⁺ 0.01	0.01944 H ₃ AsS ₃ 87.78 H ₃ AsO ₃ 10.6 HAsO ₂ 1.48 HAsS ₃ 0.13	3.946·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 99.78 H ₂ AsS ₃ ⁻ 0.013 H ₃ AsO ₃ 0.18 HAsO ₂ 0.01	3.921·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 99.89 H ₃ AsO ₃ 0.11	3.921·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 45.37 H ₃ AsO ₃ 47.69 HAsO ₂ 6.94	0.01375 H ₃ AsS ₃ 99.66 H ₂ AsS ₃ ⁻ 0.33 H ₃ AsO ₃ 0.01	0.01375 H ₃ AsS ₃ 24.1 H ₂ AsS ₃ ⁻ 2.43 H ₃ AsO ₃ 63.83 H ₂ AsO ₃ ⁻ 0.84 HAsO ₂ 9.0	0.01374 AsS ₃ ³⁻ 0.15 H ₃ AsO ₃ 24.27 H ₂ AsS ₃ ⁻ 16.86 As(OH) ₄ ⁻ 58.72
Fe 300	0.058 Fe ²⁺ 36.44 FeCl ⁺ 9.33 FeCl ₂ 0.35 Fe(HS) ⁺ 52.51 Fe(HS) ₂ 0.02 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 1.35 FeAs(HS) ⁴⁺	0.0388 Fe ²⁺ 54.05 FeCl ⁺ 13.68 FeCl ₂ 0.51 Fe(HS) ⁺ 11.84 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 19.9 FeAs(HS) ⁴⁺	0.0238 Fe ²⁺ 62.5 FeCl ⁺ 5.99 FeCl ₂ 0.51 Fe(HS) ⁺ 31.47 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.04 FeAs(HS) ⁴⁺	1.29·10⁻³ Fe ²⁺ 13.67 Fe(HS) ⁺ 85.14 Fe(SO ₃) ₂ ²⁻ 1.17 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.02	1.305·10⁻³ Fe ²⁺ 11.58 Fe(HS) ⁺ 88.07 Fe(HS) ₂ 0.21 Fe(OH) ⁺ 0.14	4.021·10⁻⁴ Fe ²⁺ 27.75 Fe(HS) ⁺ 71 Fe(OH) ⁺ 1.25	6.32·10⁻⁵ Fe ²⁺ 0.17 Fe(HS) ⁺ 69.8 Fe(HS) ₂ 9.36 Fe(HS) ₃ ⁻ 20.62 Fe(OH) ₂ 0.05	1.77·10⁻⁶ Fe(HS) ⁺ 48.68 Fe(HS) ₂ 6.59 Fe(HS) ₃ ⁻ 14.68 Fe(OH) ₂ 28.78 Fe(OH) ₄ ⁻ 1.26	2.56·10⁻⁶ Fe(OH) ₂ 91.09 FeO ₂ ²⁻ 8.91

Примечание: Жирным шрифтом выделены концентрации As и Fe (м), в поле As выделена область устойчивости комплексных тиоарсенитов, в поле Fe выделены области устойчивости комплексных гидросульфидов (желтый) и смешанных арсенит-гидросульфидов (зеленый) при совместном переносе As и Fe.

3-4) с ее подвижными границами, зависящими от состава раствора, и фронтальной зоной (III) ($-\lg p/p = 5-6$), замещенной АПИ. Пиритовый субстрат замещается в тонких слоях АПИ с сопутствующим образованием ПИ_{As} , рассеянных вкрапленников сульфидов мышьяка и блоков с примесью элементарного As. Изменения фазового состава выделенных зон в соответствии с балансом масс, т. е. отношением пирит/раствор – p/p , являются основной причиной вариаций величин As/Fe в растворе. Миналы $\text{ПИ}_{\text{As}1,2,3}$ с долями As, замещающего Fe, S и вакантную S, размещаются в ПИ тыловой и в начале переходной зон (табл. 1) с $-\lg p/p=1\div 3$ при температурах от 150 до 300°C и 200-250°C в режиме перколяции. $\text{ПИ}_{\text{As}2,3}$ и $\text{ПИ}_{\text{As}3}$ с однозамещенной и вакантной S распределены в переходной зоне и в ее начале $-\lg p/p = 2\div 4$ на интервале 100-250 °C. ПИ_{As} с вакантной S, соосаждающийся с тонкодисперсным золотом, присутствует во всем интервале рН. $\text{ПИ}_{\text{As}4}$ с двойным замещением S на As локализуется в переходной зоне или сосуществует с АПИ при 100-150°C в умеренно кислотных и близонейтральных растворах.

Рассчитанные концентрации As, Fe и составы их комплексов изменяются в зависимости от параметров рН, температуры и p/p – баланса масс, как показано по варианту перколяции при 150 и 300 °C (табл.2). Тиоарсениты преобладают в растворе. Значение гидросульфидов As, мышьяковистой кислоты и гидроксокомплексов невелико, менее 0.02-0.13 мол.%. Лишь при 300 °C количество мышьяковистых кислот (AsIII) с диссоциатами возрастает почти до 55 мол. % с увеличением рН и снижением p/p . Концентрации Fe в растворе уменьшаются со снижением температуры, $\lg p/p$ и ростом рН. При 150 °C и в начале шкалы рН преобладание акваиона Fe^{2+} и монохлорида FeII, особенно заметное (68.5 %) около $-\lg p/p = 6$, исчезает с уменьшением кислотности. Преимущественно образуются гидросульфиды Fe за исключением малых p/p при наибольшей щелочности, где доминируют гидрооксокомплексы. С повышением температуры значение гидросульфидов снижается. Низкое рН растворов способствует появлению сложных **Fe–As арсенит-гидросульфидных Fe-комплексов** в количестве почти до 20 мол.%, ответственных за совместный перенос обоих элементов в кислотных рудных гидротермах. Рассчитанные варианты отражают градиент окислительно-восстановительного потенциала в растворе, достигающий $-0.055\div -0.55\text{V}$ с увеличением щелочности. Снижение Eh в переходной и фронтальной зонах при $-\lg p/p = 2\div 5$ обусловлено сменой минеральных парагенезисов. Градиент редокс-потенциала при появлении ПИ_{As} формирует межфазовый электрохимический геохимический барьер осаждения золота в АПИ-ПИ рудах. Аномальные максимумы на концентрационных кривых золота в сульфидно-арсенидных растворах при совместном растворении $\text{Au}_{\text{крист}}$ и аурипигмента As_2S_3 [Ахмеджанова и др. 1988; Некрасов, 1991] – следствие полимеризации - олигомеризации тиоарсенитов, нарастающей при $-\lg m \text{As} \geq -2.8\div -2.3$. Увеличение содержания олигомеров $\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_4^0$ и $\text{H}_3\text{As}_3\text{S}_6^0$ понижает концентрацию образующегося тиоарсенита золота $\text{H}_2\text{AuAsS}_3^0$ за счет изъятия из его структуры в раствор комплексного аниона H_2AsS_3^- , а присутствующий буфер $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ обеспечивает восстановительную реакцию $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^0$.

Литература

Ахмеджанова Г.М., Некрасов И.Я., Тихомирова В.И., Конюшок А.А. Растворимость золота в сульфидно-арсенидных растворах при 200-300°C // ДАН СССР. 1988. т.300. №6. С 1453-1456.

Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. – М: Наука. 1991. – 302 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложение. – Новосибирск. Академическое изд-во «Гео». 2010. – 287 с.

Blanchard M., Alfredson M., Brodholt J., Wright K., Catlow C.R.A. Arsenic incorporation into FeS_2 pyrite and its influence on dissolution: ADFT study // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. № 3. P.624-630.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НАТРИЕВОСИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА КАК МЕТОД СОГЛАСОВАНИЯ БАЗЫ ДАННЫХ

Королева¹ О.Н., Тупицын² А.А., Бычинский² В.А.

¹*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, e-mail: koroleva@mineralogy.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: val@igc.irk.ru*

Силикатные расплавы относятся к важнейшему классу высокотемпературных оксидных систем и играют важную роль, как в природе, так и в промышленности. Одним из наиболее эффективных методов изучения структуры расплавов *in situ* является высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света. Однако, эти экспериментальные исследования расплавов достаточно сложны и трудоемки и, кроме того, могут быть выполнены только на относительно простых по составу модельных системах. В связи с этим актуальным является использование термодинамического моделирования для получения информации о структуре силикатных расплавов в зависимости от состава и температуры. Формирование термодинамической модели расплавов подразумевает создание базы данных силикатов, согласование их термодинамических характеристик на основе экспериментальных результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и возможность прогнозирования структурных особенностей расплавов в широком диапазоне составов и температур.

Важной особенностью силикатных расплавов является образование неупорядоченных полимеризованных анионов, из которых формируются структурные единицы расплавов, стекол и кристаллических силикатов. В данной системе это кремнекислородные тетраэдры, состоящие из центрального атома кремния и четырех атомов кислорода, объединяющиеся в анионные группировки. Экспериментальная информация о содержании структурных единиц стекол и расплавов, получаемая методами колебательной спектроскопии и ЯМР, представляет собой распределение структурных единиц Q^n – кремнекислородных тетраэдров с различным числом мостиковых атомов кислорода n , в зависимости от состава и температуры [Maekawa et al., 1991; Mysen, Frantz, 1994; Анфилогов и др., 2005; Malfait et al., 2007].

Для сопоставления результатов спектроскопических исследований с данными термодинамического моделирования предполагаем, что свободные энергии образования (ΔG_f°) кристаллических силикатов могут использоваться для оценки термодинамических характеристик структурных единиц Q^n . В работе [Hess, 1977] показано, что энергетика процессов взаимодействия в силикатных системах определяется ‘короткодействующими’ силами, следовательно, такое квазикристаллическое приближение может быть использовано для термодинамического описания силикатных расплавов. Поэтому в список вероятных компонентов модели включены силикаты, стехиометрически соответствующие структурным единицам Q^n . Для оценочной калибровки адекватности термодинамической модели использованы результаты высокотемпературной спектроскопии КР.

Вследствие особенностей способов обработки результатов калориметрии и методов оценки неизвестных термодинамических свойств в справочниках и периодической научной литературе встречаются резко отличающиеся величины термодинамических потенциалов силикатов натрия, калия и лития [Тупицын и др., 2009]. Исходные данные, на основе которых могут быть сконструированы формуляры термодинамических свойств силикатов щелочных металлов в конденсированном состоянии, приводятся только для K_2SiO_3 и $K_2Si_2O_5$ в фундаментальном справочном издании [ТСИВ, Т. 4, кн. 1]. В справочниках JANAF [JANAF], ТКВ [ТКВ, X, 1; ТКВ, X, 2] и ряде научных публикаций [Téqui et al., 1992; Kleykamp, 1996; Fasshauer et al., 1998; Бабушкин и др., 1972; Labban et al., 2007; Naylor, 1945; Richet et al., 1984] приводятся отрывочные, как экспериментальные, так и расчетные сведения для K_2SiO_3 , Li_2SiO_3 , $Na_2Si_2O_5$, Na_2SiO_3 .

Поскольку согласование термодинамических величин следует выполнять на основе

представительного количества изоструктурных веществ, расчеты проводились одновременно для силикатов калия, лития и натрия. Получены зависимости термодинамических свойств от типа структурных единиц, позволившие согласовать существенно различающиеся величины термодинамических потенциалов, а также рассчитать термодинамические свойства и оценить температуры плавления неисследованных ранее силикатов щелочных металлов методами, описанными в работе [Тупицын и др., 2009]

В программном комплексе «Селектор» [Карпов и др., 2001] для расчета фазового состава систем, у которых температура плавления ниже температуры плавления чистых компонентов, предусмотрено отдельное описание твердого, жидкого и газообразного состояния индивидуальных веществ. Для этого используется вид представления термодинамических свойств, аналогичный применяемому в справочнике [JANAF]. Принципы экстраполяции термодинамических функций вещества в жидком состоянии от температуры плавления к отсчетной температуре (298.15 К) описаны в книге [Тупицын и др., 2009].

Результат обработки спектров комбинационного рассеяния представляет собой распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры и состава. Исходя из предположения о квазикристалличности, термодинамические функции кремнекислородных тетраэдров Q^0 - Q^3 приняты, равными термодинамическим функциям Na_2SiO_3 , $0.5Na_2Si_2O_5$, Na_4SiO_4 и $0.5Na_6Si_2O_7$, тогда, как структурная единица Q^4 характеризуется термодинамическими функциями чистого SiO_2 .

База данных для силикатов щелочных металлов была создана на основе вышеописанных методов [Тупицын и др., 2009; Королева, 2009; Королева и др., 2009] и встроена в *Селектор-С*. База включает в себя термодинамические характеристики силикатов лития, натрия и калия в диапазоне температур от 298.15 до 6000 К. Для формирования моделей рассматривалось влияние исходного химического состава (соотношения SiO_2/Na_2O) и температуры на компонентный состав силикатного расплава. Состав расплава менялся от чистого кремнезема до ортосиликата натрия (67 мол % Na_2O), температурный диапазон задавался от 298.15 до 1473 К. В системе $Na-Si-O$ задаваемый список потенциально возможных веществ в равновесии состоял из 25 зависимых компонентов.

Обычно при термодинамических расчетах взаимодействие компонентов расплава, влияющее на равновесие рассматриваемой системы, учитывается с помощью коэффициентов активности. Несмотря на то, что расчет коэффициентов активности для компонентов сложного силикатного расплава затруднен, в термодинамических моделях, рассчитываемых с помощью ПК «Селектор», взаимное влияние компонентов расплава можно оценить. Для этого в модель вводятся известные из экспериментальных данных ограничения на содержание индивидуальных компонентов и на основе результатов расчетов вынужденных равновесий производится корректировка термодинамических функций [Карпов и др., 2001]. Полученные термодинамические функции компонентов расплава могут быть использованы в качестве их исходных термодинамических свойств. В результате введения поправок происходит корректировка исходной базы термодинамических данных силикатов. В этом случае результаты расчета в модели без ограничений, но с новыми термодинамическими данными, с высокой точностью описывают результаты экспериментальных исследований.

На рисунке 1 представлено сопоставление распределения структурных единиц в зависимости от температуры для системы $x\%Na_2O \times (1-x)\%SiO_2$, при $x = 33, 50, 60, 67$, соответственно, с результатами спектроскопии КР для расплавов и стекол [Королева, 2009] и ЯМР [Maekawa et al., 1991] для стекол. При увеличении температуры и переходе стекло-расплав наблюдается разупорядочение структуры для состава 33 мол % (а), что соответствует сдвигу соответствующего равновесия вправо в сторону образования структурных единиц Q^2 и Q^4 . Для состава 50 мол % (б) результаты моделирования находятся в пределах погрешности экспериментального метода. Для состава 60 мол % (в) экспериментальные данные представлены в узком интервале температур, тем не менее, можно говорить о качественном соответствии модели. Для состава 67 мол % Na_2O (г)

экспериментальные данные ограничиваются одной точкой при температуре 1143 К, однако в целом результаты термодинамического моделирования и эксперимента качественно совпадают.

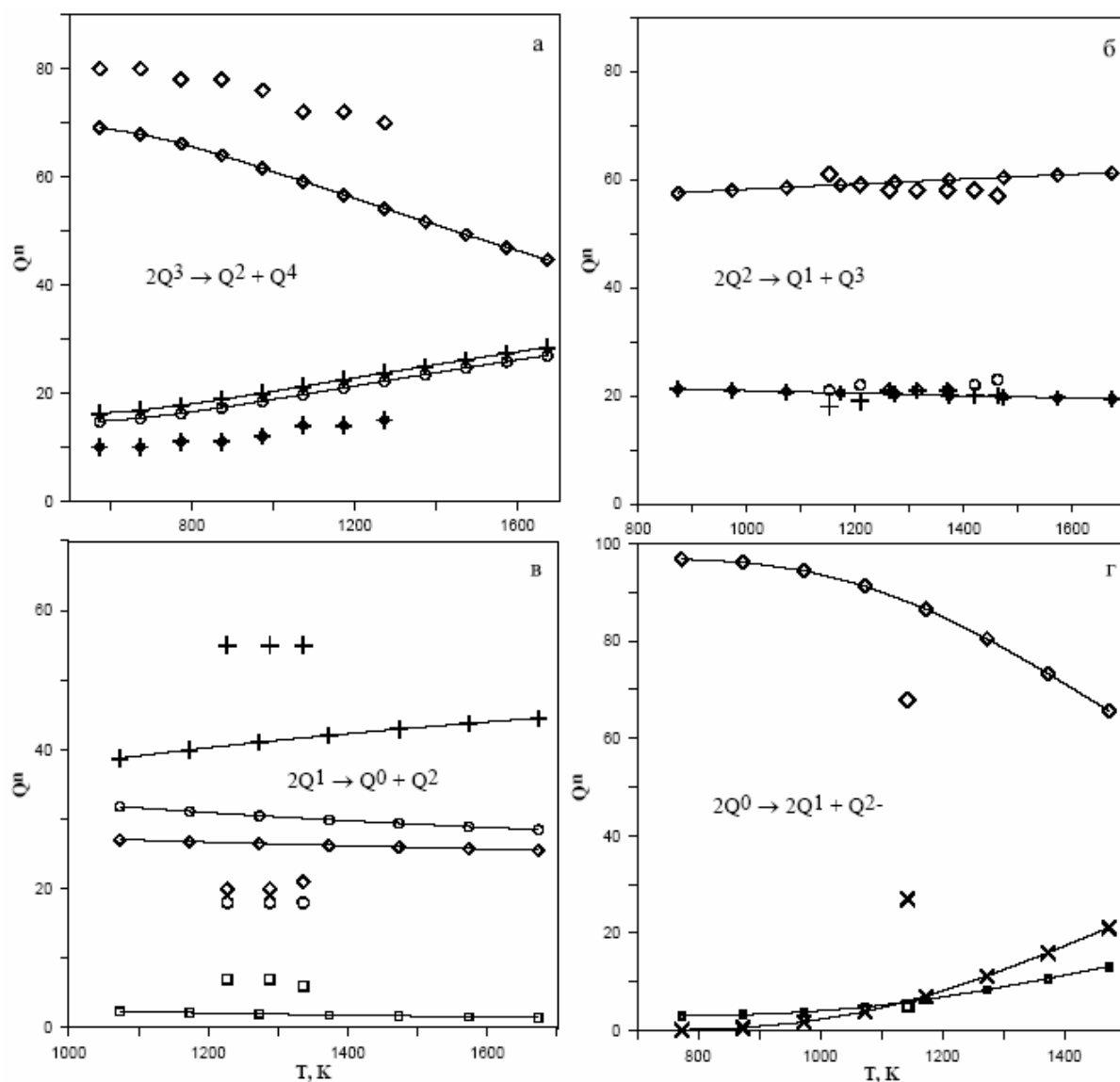


Рис. 1 Распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры для системы $x\text{Na}_2\text{O} \times (1-x)\text{SiO}_2$, при $x = 33$ (а), 50 (б), 60 (в), 67 (г) мол. % (точки – экспериментальные данные спектроскопии КР [Королева, 2009]).

В итоге были сформированы база данных силикатов натрия и термодинамическая модель натриевосиликатного расплава, работающая в области составов от 0 до 67 мол. % Na_2O . Показано, что результаты моделирования процесса распределения структурных единиц расплава от его химического состава находятся в хорошем соответствии с результатами высокотемпературной спектроскопии КР. Для низкощелочных составов термодинамическая модель описывает влияние температуры на структуру расплава в пределах погрешности измерений. Для высокощелочных расплавов достигнуто качественное соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ №12-05-00294-а и №12-05-90824-мол_рф_нр, гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-109.2011.5) и гранта молодых ученых УрО РАН.

Литература

- Анфилов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. – М.: Наука, 2005. – 361 с.
- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.; Термодинамика силикатов, 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во лит. по строительству, 1972. – 351 с.
- Карпов И. К., Чудненко К. В., Кулик Д. А., Авченко О. В., Бычинский В. А. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. № 11. С. 1207-1219.
- Королева О.Н. Термодинамическое моделирование и спектроскопия комбинационного рассеяния силикатных расплавов (диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук) / Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук. Екатеринбург, 2009. – 154 с.
- Королева О.Н., Тупицын А.А., Бычинский В.А., Согласование и оценка термодинамических свойств силикатов щелочных металлов // Материалы XVII Международной конференции по химической термодинамике в России, Казань, 2009. С. 60.
- Тупицын А. А., Мухетдинова А. В., Бычинский В. А.. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009. – 303 с.
- Термические константы веществ : справ. под ред. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. – Вып. 10, ч. 1. – 299 с.
- Термические константы веществ : справ. под ред. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. – Вып. 10, ч. 2. – 441 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справ. изд. : в 4 т. / Л. В. Гурвич [и др.]. – 3-е изд., перераб. и расш. – М.: Наука, 1982. Т. 4, кн. 1. – 623 с.
- Fasshauer D. W., Wunder B., Chatterjee N. D., Höhne G. W. H. Heat capacity of wadeite-type $K_2Si_4O_9$ and the pressure-induced stable decomposition of K-feldspar // Contrib. Min. Petrol. 1998. V. 131. P. 210-218.
- Hess P.C. Structure of silicate melts // Can. Mineral. 1977. V. 15. P. 162-178.
- JANAF Thermochemical Tables. Part I, Al–Co / M. W. Chase [et al.]. 3th ed. // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. – Washington: 1985. V. 14. Sup. 1. – 926 p.
- JANAF Thermochemical Tables. Part II, Cr–Zr / M. W. Chase [et al.]. 3th ed. // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. – Washington: 1985. V. 14. Sup. 1. – 929 p.
- Kleykamp H. Enthalpy, heat capacity, second-order transitions and enthalpy of fusion of Li_4SiO_4 by high-temperature calorimetry // Thermochim. acta. 1996. V. 2. № 2. P. 191-201.
- Labban A., Berg R., Zhou J., Johnson D.A., Westrum E.F. Heat capacities and derived thermodynamic properties of lithium, sodium, and potassium disilicates from $T = (5 \text{ to } 350) \text{ K}$ in both vitreous and crystalline states // J. of Chem. Thermodynamics. 2007. № 39 (7). P. 991-1000.
- Maekawa H., Maekawa T., Kamamura K., Yokokawa T. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 127, 53.
- Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts // J Non-Cryst Solids. 2007. V. 353. P. 4029-4042.
- Mysen B.O., Frantz J.D., Silicate melts at magmatic temperatures: in-situ structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units // Contrib Mineral Petrol, 1994, 117:1-14.
- Naylor B. F. High-temperature heat contents of sodium metasilicate and sodium disilicate / Naylor B. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 466-467.
- Richet P., Bottinga Y., Téqui C. Heat capacity of sodium silicate liquids // Comm. Amer. Ceram. Soc. 1984. P. C.6-C.8.
- Téqui C., Grinspan P., Richet P. Thermodynamic Properties of Alkali Silicates: Heat Capacity of Li_2SiO_3 and Lithium-Bearing Melts // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 75., № 9. P. 2601-2604.

БИОГЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА В ПРИРОДНЫХ ЛАНДШАФТАХ И В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТА

Квимова¹ Н.Г., Павлова¹ Л.М., Юсупов² Д.В.

¹*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск,
e-mail: ngkuimova@mail.ru*

²*Амурский государственный университет, г. Благовещенск,
e-mail: yusupovd@mail.ru*

Основной особенностью миграции химических элементов в биосфере является наличие биогенной формы, обуславливающей биологический круговорот элементов в земной коре. «Живое вещество в биосфере играет основную роль и не может быть сравнимо ни с какой геологической силой по своей активности и направленности во времени...» [Вернадский, 1994]. В геохимии и экологической геохимии концентрирование элементов организмами рассматривается как проявление биогеохимических барьеров. Биогеохимические барьеры составляют отдельный класс геохимических барьеров и представляют «выборочное накопление химических элементов живыми организмами» [Алексеев, 2000; 2011]. При расчете концентрирования элементов на биогеохимических барьерах используют коэффициент биологического поглощения (КПБ), показывающий во сколько раз содержание элемента в золе растений выше, чем в питающей его почве. При величине КПБ > 1 уже можно говорить о накоплении элемента растением, а значит и о формировании биогеохимического барьера.

В настоящее время в литературе имеется достаточное количество данных о концентрировании золота растениями, произрастающими на рудных площадях [Бабичка, 1954; Летунова, Ковальский, 1978; Olsen et al., 1981; Kotrba et al., 1994]. В золе берез, произрастающих в районах золоторудных месторождений Восточного Забайкалья, содержание золота колеблется от 0.5 до 10 г/т [Минеев, 1976]. В золе некоторых видов растений Узбекистана содержание благородного металла достигает 0.3-36 г/т. что во много раз превышает его содержание в подстилающей породе.

Накопление высоких концентраций золота продолжается в период торфообразования, о чем свидетельствуют данные изучения современных торфяников Западной Сибири [Арбузов и др, 2004], Уэльса [Andrews, Fuge, 1986], Индонезии [Palmer, Cameron, 1989]. Благодаря интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов, перерабатывающих растительный материал, обеспечиваются резкие перепады окислительно-восстановительного потенциала (ox/red), создается кислотно-щелочная зональность, которые обеспечивают подвижность и доступность элементов.

В настоящее время достаточно убедительно показано, что микроорганизмы имеют особое значение в процессах концентрирования химических элементов в корках выветривания. Это обусловлено не только огромным разнообразием занимаемых ими экологических ниш, но и большими возможностями их ферментативного аппарата. К тому же бактерии имеют самую высокую сорбционную способность из всех форм жизни, так как имеют самое высокое отношение площади поверхности к объему клетки и отрицательно заряженную поверхность по отношению к окружающей среде [Trudinger, Swaine, 1979; Beveridge, 1989]. Концентрация золота микроорганизмами относительно окружающей среды достигает от 10^4 до 10^5 степени [Mann et al., 1987] – это очень высокий концентрационный фактор, учитывая низкое кларковое содержание Au в природе (2-6 мг/т).

Для оценки масштабов биогенного концентрирования золота выполнены полевые и экспериментальные исследования с учетом всех факторов биогенной миграции элементов – растений, торфа, микроорганизмов. Биогеохимические исследования проведены на двух участках: территории Покровского золоторудного месторождения и в бассейне р. Улунга (россыпное месторождение золота), расположенных в таежно-мерзлотной зоне Верхнего Приамурья.

Рельеф исследуемых территорий представлен заболоченными долинами с пологими склонами, переходящими в плоские водоразделы. По долинам рек и ручьёв, в нижних частях склонов в значительной степени развиты торфяно-глеевые и болотные торфяные почвы. Условия залегания этих почв обуславливают формирование торфянистого горизонта и развитие глеевых процессов. Район входит в зону распространения островной многолетней мерзлоты долинного типа мощностью до 50 м. В зоне холодных длительно промерзающих почв замедлено разложение органических веществ, что способствует торфообразованию. Таким образом, в таежных ландшафтах Верхнего Приамурья к основным факторам биогенного концентрирования благородных металлов относятся: растения, торфянистый горизонт заболоченных территорий и деятельность микроорганизмов.

Концентрирование золота растениями.

Видовой состав древесного яруса на территории Покровского месторождения представлен лиственницей даурской (*Larix dahurica*), березой плосколистной (*Betula platyphlla*), сосной обыкновенной (*Pinus silvestris*) с обильно развитым густым подлеском из рододендрона даурского (*Rhododendron dahurica*) и багульника болотного (*Ledum palustre*). Биообъектами для опробования послужили кора лиственницы даурской и берёзы плосколистной, ветви с листьями рододендрона даурского и его сухостой [Юсупов, 2009]. Выполненные исследования показали, что уровень содержания золота в литохимических пробах на два порядка ниже, чем в пробах растительного материала. В соответствии со средними значениями содержания золота в золе исследуемых растений можно построить следующий ранжированный ряд: **рододендрон даурский, сухостой (2.52 г/т) > кора берёзы плосколистной (1.84 г/т) > кора лиственницы даурской (1.69 г/т) > рододендрон даурский, живые ветки (1.36 г/т).**

В долине ручья Малый Алкаган растительный покров представлен осоково-гипновым, кустарничко-осоково-сфагновым комплексами с багульником болотным (*Ledum palustre*) и голубикой (*Vaccinium uliginosum*). Марь занята преимущественно видами кустарниковых берез (ерником), состоящими из березы кустарниковой (*Betula exilis*) и овальнолистной (*Betula ovalifolia*). Повсеместно в долине распространены кустарники ивы черниковидной (*Salix myrtilloides*) и коротконожкой (*Salix brachypoda*), а также таволги иволистной (*Spiraea salicifolia*). Объектом опробования послужили три доминирующих вида многолетних растений – ива черниковидная (*Salix myrtilloides*), ива коротконожковая (*Salix brachypoda*) и береза кустарниковая (*Betula exilis*). Эти виды относятся к группе безбарьерных биообъектов и являются информативными биогеохимическими индикаторами Au, Ag [Ковалевский, 2002]. Выявлены следующие содержания золота в золе указанных растений [Юсупов, 2010]: **ива коротконожковая (0.06-10.47 г/т) > ива черниковидная (0.05-4.86 г/т) > береза кустарниковая (0.12-1.68 г/т).**

Концентрирование золота торфом.

Накопление торфяных залежей происходит в болотных системах за счёт неполной деструкции растительных остатков. В таежных ландшафтах торфянистый горизонт формируется неравномерно: на склонах – 5-20 см, тогда, как в долинах достигает от 40 см до 4 м. Потенциальная возможность и масштабы концентрирования золота торфом выявлены в модельных экспериментах. В качестве объекта исследования использован высокозольный низинный торф мощностью 2 м. Условия эксперимента были унифицированы: высушенные до воздушно-сухого состояния и гомогенизированные навески торфа (1 г) из разных горизонтов (0-10, 50-60, 100-110, 170-180, 180-190 см) помещали в колонки. В течение 80-ти суток по каплям добавляли раствор ионного золота (HAuCl_4) с концентрацией 5.9 мкг/мл. Через определённые промежутки времени (1 сутки, 3 суток, 10 суток, 30 суток, 80 суток) отбирали аликвоты раствора, просачивающегося через слой торфа, для определения остаточного количества золота атомно-абсорбционным методом (спектрофотометр Hitachi 180-50). По окончании эксперимента электронно-микроскопическим методом исследовали

ультраструктуру частиц торфа, формы нахождения золота, а также выполнен зондовый микроанализ (сканирующий микроскоп JEOL/LEO JSM-6390).

Результаты модельного эксперимента показали, что содержание золота в низинном торфе после инфильтрации золотосодержащих растворов увеличивалось вниз по профилю от 0.165 до 0.286 мг Au/г торфа, достигая максимума в средней части профиля. Степень извлечения золота торфом от общего объема инфильтрационного раствора изменялась от 29 до 40% с максимальным значением в наиболее гумусированном среднем горизонте (100-110 см). При продолжительной инфильтрации растворов через природный сорбент (30-80 суток) обнаружено присутствие нанодисперсного золота в пробах торфа, что свидетельствует о восстановлении ионного золота органической матрицей. Масштабы концентрирования золота в торфяном горизонте можно рассчитать, зная влажность, мощность залегания торфа и концентрацию золота в грунтовых и поверхностных водах (при концентрации золота 6 мкг/мл накопление золота в торфяном слое достигает 0.03% в пересчете на сухой вес торфа).

В условиях периодического оттаивания и промерзания пород таежных ландшафтов Верхнего Приамурья и смене окислительно-восстановительного режима увеличивается подвижность, миграционная способность золота, в результате чего происходит инфильтрация растворов через торфяной горизонт. Этим объясняется повышенное содержание золота в растениях и торфах в районах золоторудных полей Сибири и Дальнего Востока.

Концентрирование золота микроорганизмами.

В лабораторных модельных экспериментах изучены концентрационные функции микроорганизмов, выделенных из пород и почвогрунтов рудных и россыпных месторождений Амурской области. В зависимости от равновесной концентрации золота в растворах можно представить следующие ранжированные ряды сорбции золота биомассой бактерий и микроскопических грибов (Куимова, 2004):

– при концентрации золота в растворе меньше 20 мкгAu/мл

***B. subtilis* (62 мг/г) < *B. megaterium* < *P. chrysogenum* < *M. luteus* (125 мг/г)**

– при концентрации золота 20- 60 мкгAu/мл

***B. subtilis* (80 мг/г) < *B. megaterium* < *P. chrysogenum* = *M. Luteus* (160 мг/г)**

– при концентрации золота > 60 мкгAu/мл

***B. subtilis* (100 мг/г) < *B. megaterium* (125 мг/г) < *M. luteus* (165 мг/г) < *P. chrysogenum* (200 мг/г).**

Результаты исследований показали, что лучшими сорбционными свойствами обладает биомасса *P. chrysogenum* и *M. luteus*, которые имеют сравнительно одинаковую высокую емкость поглощения, изменяющуюся в зависимости от концентрации золота в растворе. Процесс сорбции ионного золота биомассой микромицетов происходил в широком диапазоне значений pH (от 2 до 9) с выраженным максимумом емкости извлечения металла при pH 5.

Результаты полевых и лабораторных исследований показали, что концентрирование золота микроорганизмами на два-три порядка выше, чем органическим веществом торфа, тогда, как торф накапливает его на порядок выше растений, произрастающих в таежных ландшафтах. Таким образом, для оценки масштабов концентрирования благородных металлов на биогеохимических барьерах в природных ландшафтах необходимо учитывать концентрационные функции всех факторов биогенной миграции элементов – растений, торфа, микроорганизмов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума ДВО РАН 12-III-A-08-142.

Литература

- Алексеев В.А. К вопросу о биогеохимических барьерах / Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах. – СПб: ВВМ, 2011. С. 7-11.
- Алесеенко В.А. Экологическая геохимия. – М.: Логос. 2000. – 627 с.
- Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Маслов С.Г., Архипов В.С., Павлов З.И. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Известия томского политех. ун-та. 2004. Т. 307. № 7. С. 25-30.
- Бабичка И. Золото в организмах. Геохимические методы поиска рудных месторождений. – М.: Иностран. лит., 1954. 373 с.
- Вернадский В.И. Живое вещество и биосфера. – М.: Наука, 1994. – 672 с.
- Ковалевский, А.Л. Выбор объектов опробования растений при биогеохимических поисках серебра // Отечественная геология. 2002. № 3. С. 47-54.
- Куимова Н.Г. Аккумуляция и кристаллизация золота микроорганизмами, выделенными из рудных и россыпных месторождений. – Владивосток: Дальнаука. 2004. – 135 с.
- Летунова С.В., Ковальский В.В. Геохимическая экология микроорганизмов. – М.: Наука, 1978. – 145 с.
- Минеев Г.Г. Участие микроорганизмов в геохимическом цикле миграции и концентрирования золота // Геохимия. 1976. № 4. С. 577-582.
- Юсупов Д.В. Биогеохимическая индикация золотоносных супераквальных закрытых ландшафтов Верхнего Приамурья // Вестник АМГУ. 2010. Вып. 49. С. 74-81.
- Юсупов Д.В. Биогеохимические ореолы золота и ртути Покровского золоторудного месторождения (Верхнее Приамурье) // Известия ВУЗов. 2009. № 6. С. 38-43.
- Andrews M.J., Fuge R. Cupriferous bogs of the Coed y Brenin area, North Wales and their significance in mineral exploration // Appl. Geochem. 1986. V.1. P. 519-525.
- Beveridge T.J. Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization // Annu. Rev. Microbiol. 1989. V. 43. P. 147 - 171.
- Kotrba P., Ruml T., Masek T. Vazba cadmia bunkami mikroorganismu a rostlin // Chem. Listy. 1994. V. 88. № 10. P. 642-649.
- Mann H., Tasaki K., Fife W.S. et al. Cellular precipitation and heavy-metal sorption in *Euglena* sp.: implication for biomineralization // Chem. Geol. 1987. V. 63. № 1. P. 39-43.
- Olsen R.A., Clark R.B., Bennett J.H. The enhancement of soil fertility by plants roots // Am. Sci. 1981. V. 69. P. 378-383.
- Palmer C.A., Cameron C.C. The occurrence of gold and arsenic in Sumatra, Indonesia, peat deposits // J. Coal Qual. 1989. V. 8. № 3-4. P.122.
- Trudinger P.A., Swaine D.G. Biogeochemical cycling of mineral forming elements. – Amsterdam: Elsevier, 1979. – 612 p.

ПЛАВЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ КАРБОНАТИТОВ В МАНТИИ ЗЕМЛИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 21 ГПА

Литасов¹ К.Д., Шацкий^{1,2} А.Ф., Отани² Е.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: klitasov@yahoo.com*

²*Отделение наук о Земле, Университет Тохоку, г. Сэндай, Япония*

Введение

По данным изучения мантийных ксенолитов карбонатитовые расплавы являются одним из важнейших метасоматических агентов в верхней мантии Земли, что согласуется с экспериментальными данными по системам, содержащим CO_2 . Расплавы низких степеней плавления карбонатсодержащих перидотитовых и эклогитовых систем с небольшим содержанием щелочей имеют щелочно-карбонатитовый состав с низким содержанием SiO_2 . Однако точное определение состава расплавов в подобных системах затруднено из-за их малого количества, проблем с полировкой и электронно-зондовым анализом. Соответственно, затруднено и определение солидуса. Одним из возможных подходов являются экспериментальные исследования в системах, соответствующих составам расплавов низких степеней плавления перидотита и эклогита. Единственным экспериментальным исследованием по данному вопросу является работа [Sweeney, 1994] при давлениях до 5 ГПа, но в ней все эксперименты проводились выше солидуса и с добавлением H_2O .

Карбонаты являются не единственными фазами в мантии, которые могут содержать щелочи. Значительное количество Na_2O может быть сосредоточено в составе эклогитовых минералов, омфаците и мэйджорите. K_2O может входить в состав клинопироксенов, К-полевого шпата или К-голландита. В присутствии H_2O щелочи концентрируются в составе амфибола и флогопита. Тем не менее, в CO_2 -содержащих системах силикаты содержат гораздо меньше щелочей по сравнению с системами, не содержащими CO_2 [Litasov, Ohtani, 2009; 2010; Литасов, 2011].

В данной работе мы получили новые результаты по плавлению щелочных карбонатитов при давлениях до 21 ГПа с целью определения реальных солидусов перидотитов и эклогитов в мантии, что имеет важнейшее значение для построения моделей плавления субдукционных плит и последующего массопереноса.

Методика экспериментов

Исходные материалы для экспериментов представляли смесь карбонатов и оксидов. Были выбраны два состава, обогащенный Na_2O , далее Na-карбонатит (мас.%): $\text{SiO}_2=4$, $\text{FeO}=4$, $\text{MgO}=14$, $\text{CaO}=27$, $\text{Na}_2\text{O}=7$, $\text{K}_2\text{O}=2$, и обогащенный K_2O , далее K-карбонатит (мас.%): $\text{SiO}_2=4$, $\text{FeO}=4$, $\text{MgO}=20.2$, $\text{CaO}=20.2$, $\text{Na}_2\text{O}=2$, $\text{K}_2\text{O}=7$. Эти составы близки к расплавам, образующимся при малых степенях плавления карбонатизированных эклогита и перидотита, соответственно. Эксперименты проводили на многопуансонных прессах в Университете Тохоку (Япония) при давлениях 3-21 ГПа и температурах 750-1450°C. Использовали пуансоны из карбида вольфрама с рабочими площадками 12.6 и 3.5 мм. Ячейка состояла из оксида циркония с цилиндрическим нагревателем из графита или хромита лантана. Образец помещали в $\text{Au}_{75}\text{Pd}_{25}$ капсулу, изолированную от нагревателя и молибденовых электродов прокладками из MgO или ZrO_2 . Измерение температуры проводили в центре ячейки с помощью термодпары $\text{W}_{97\%}\text{Re}_{3\%}$ - $\text{W}_{75\%}\text{Re}_{25\%}$. Калибровка давления для использованных ячеек приведена в работах [Litasov, Ohtani, 2009; 2010]. Электронно-зондовый анализ состава фаз проводили на приборе JEOL Superprobe JXA-8800L с использованием специальных методик для анализа карбонатов.

Результаты экспериментов

Основными фазами в обеих системах являются арагонит и магнезит. Магнезит является ликвидусной фазой совместно с силикатами, поэтому расплавы низких степеней плавления обогащены щелочами и кальцием. Доломит присутствует в опытах при 3 и 6.5 ГПа. Диопсид является единственной силикатной фазой, за исключением опытов при 21 ГПа и некоторых при 15.5 ГПа, где он замещается или присутствует совместно с мелилитоподобной фазой, $(Ca,Na)_2(Fe,Mg)Si_2O_7$. Са-перовскит, магнезиовюстит и стишовит образуются вместо диопсида при 21 ГПа (рис. 1).

В Na-системе арагонит содержит до 7 мас.% Na_2O , до 1 мас.% K_2O и до 8 мас.% MgO . Поскольку большая часть натрия концентрировалась в арагоните, другие щелочные карбонаты в натровой системе были обнаружены в незначительном количестве только при низких температурах. Установлено, что максимальная температура стабильности Na-арагонита составляет около $1400^{\circ}C$ при 15 ГПа. При 21 ГПа температура стабильности снижается до $1300^{\circ}C$ (рис. 2).

В экспериментах были установлены несколько щелочных карбонатов, некоторые из которых являются новыми фазами (рис. 1, 3). Новая фаза $K_2Mg_2(CO_3)_3$ (K_2Mg_2) обнаружена в ряде опытов 6.5-10.5 ГПа. Она образует ряд составов, смещенных в сторону другого карбоната $K_2Mg(CO_3)_2$ (K_2Mg) (рис. 3). Последний является важной стабильной фазой как в составе K-карбонатита, так и в составе Na-карбонатита во всем интервале давлений, но главной фазой становится при 10.5-21 ГПа. При этом увеличивается ее температурная стабильность (до $1350^{\circ}C$ при 21 ГПа, рис.2). K_2Mg фаза была обнаружена ранее в экспериментах по синтезу алмаза среди продуктов закалки карбонатного расплава [Taniguchi et al., 1996]. Новая фаза $K_2Ca_4(CO_3)_5$ также присутствует во всем интервале давлений, но становится главной фазой только при давлении 21 ГПа, где ее температурная стабильность в K-карбонатите возрастает до $1250^{\circ}C$. Эта фаза образует ряд составов в сторону арагонита до (возможно, стехиометрического) $K_2Ca_5(CO_3)_6$ (рис. 3). В Na-системе она находится совместно с Na-арагонитом, но при 21 ГПа начинает доминировать над ним. В Na-системе наблюдались также фазы состава $Na_2Mg_2(CO_3)_2$ при 3 ГПа и $750^{\circ}C$, состава шортита $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ при 10 ГПа и $1100^{\circ}C$ и ниеререйта $Na_2Ca(CO_3)$ при 15 ГПа и $1100^{\circ}C$. Составы карбонатитовых расплавов малых степеней плавления обогащены щелочами и кальцием вследствие того, что доломит (при низких давлениях) и магнезит являются ликвидусными фазами (рис. 3).

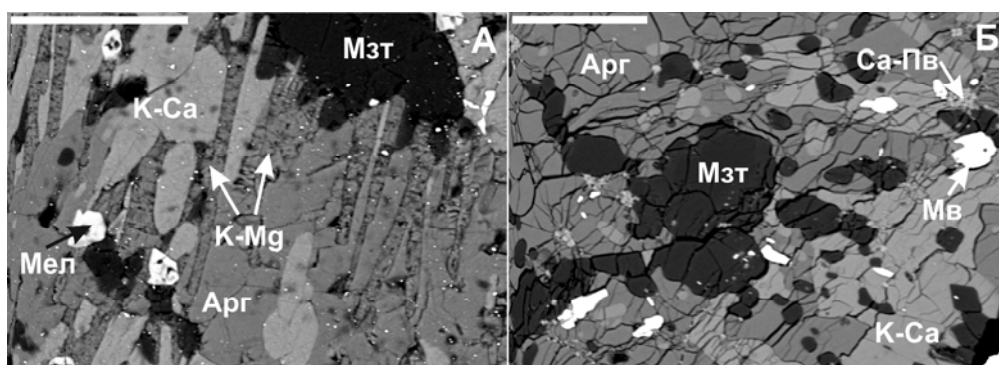


Рис. 1. Микрофотографии образцов Na- и K-содержащих карбонатитов в отраженных электронах. А) K-карбонатит при 15.5 ГПа и $1200^{\circ}C$; Б) Na-карбонатит при 21 ГПа и $1100^{\circ}C$. Фазы: К-Са – $K_2Ca_4(CO_3)_5$, К-Mg – $K_2Mg(CO_3)_2$, Мзт – магнезит, Арг – Na-арагонит (в K-системе – чистый арагонит), Мел – мелилитоподобная фаза (см. текст), Са-пв – Са-перовскит, Мв – магнезиовюстит. Шкала = 50 мкм.

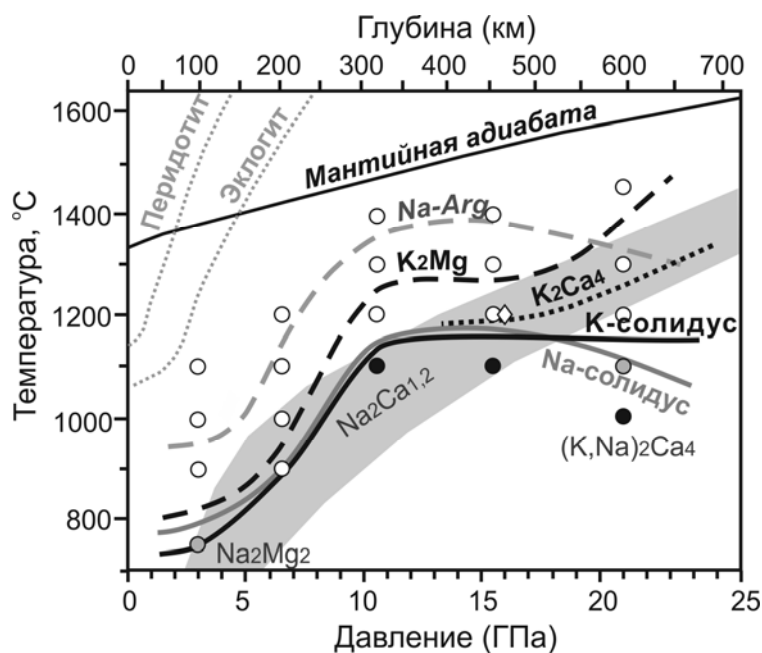


Рис. 2. Результаты экспериментов, положение солидусов и стабильность карбонатных фаз в системах Na- (серые линии) и K-содержащего (черные линии) карбонатита при давлениях 3-21 ГПа. Черные кружки – субсолидусные эксперименты, серые – субсолидусные только в Na-системе, белые – частичное плавление. Ромбом показан дополнительный эксперимент при 16 ГПа, используя конфигурацию ячейки для 21 ГПа (для подтверждения положения кривой солидуса при 21 ГПа). Обозначения фаз см. рис.3. Серым полем показаны средние РТ-профили для субдукционных плит. Также показаны линии плавления сухих перидотита и эклогита, а также средняя мантийная адиабата [Литасов, 2011].

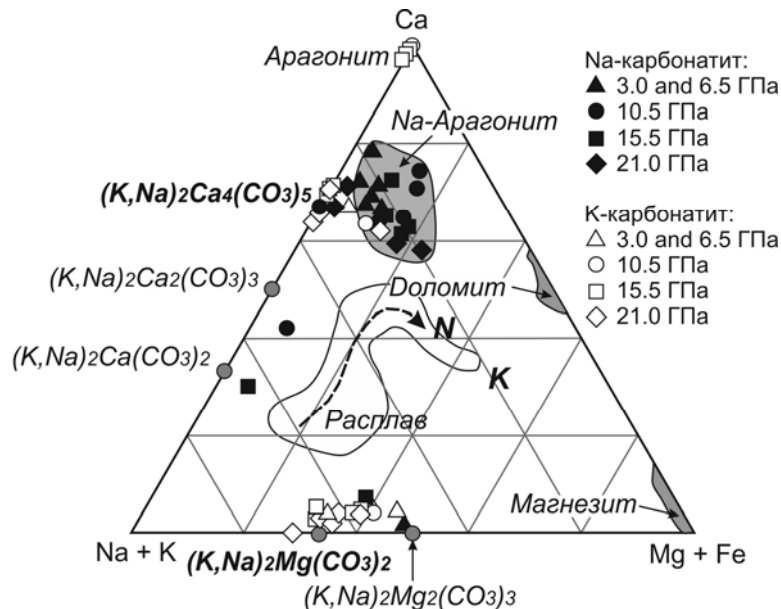


Рис. 3. Состав расплавов и карбонатных фаз на диаграмме Ca–(Mg+Fe)–(Na+K). Буквами N и K показаны исходные составы. Стрелкой показан тренд изменения состава расплавов с увеличением температуры.

Обсуждение результатов

Согласно нашим экспериментам щелочные карбонаты могут субдуцироваться в переходный слой мантии, по крайней мере, в холодных субдукционных зонах. Из-за выполаживания солидуса карбонатсодержащих пород при давлениях выше 10 ГПа

переходный слой может рассматриваться как наиболее важный уровень декарбонатизации. При этом магнезит может оставаться стабильным вплоть до глубин нижней мантии. Длительная субдукция карбонатов в переходный слой и их плавление может иметь следующие следствия: а) сегрегация карбонатитового диапира и его всплытие к границе литосфера-астеносфера, б) просачивание карбонатитового расплава вверх по разрезу, в) восстановление карбонатита при реакции с окружающей мантией (см. [Rohrbach, Schmidt, 2011]). Сценарий, который реализуется в природных условиях, зависит от баланса поступающих в переходный слой карбонатов и буферной емкости окислительно-восстановительных резервуаров.

Согласно нашим расчетам наиболее вероятным является первый механизм – подъем карбонатитовых диапиров по принципу растворения-осаждения. Действительно, скорость инфильтрации выделяющегося при плавлении слэба расплава [Hammouda, Laporte, 2000] в окружающие низкопористые породы на три порядка ниже, чем скорость привноса карбонатов в результате субдукции. Это ведет к сегрегации расплава вдоль границы слэб-мантия. А первый же карбонатитовый диапир полностью окисляет вышележащую восстановленную мантию в процессе подъема с глубины, например, 550 км до глубины 200-250 км. По нашим оценкам, если в переходном слое и верхней мантии ниже 250 км содержится 0.1-0.2 мас.% свободного железа, углерод карбонатитового диапира диаметром 500-1000 м восстановится не более, чем на 30%, следующий диапир проследует вверх без существенных окислительно-восстановительных реакций. Диапиризм в глубинных частях мантии предполагался как эффективный механизм массопереноса не только карбонатных, но и силикатных расплавов [Weinberg, Podladchikov, 1994]. Подъем карбонатитовых диапиров к границе литосферы, где процесс переноса расплавов может меняться на движение по разрывным трещинам или просачивание, вполне подходит для заложения зоны магмогенерации кимберлитов и других щелочных пород, а также является эффективным механизмом образования глубинных алмазов.

Работа поддержана грантами РФФИ №09-05-00917-а, №12-05-00841-а, №12-05-01167-а и Интеграционным проектом СО РАН №97 на 2012-2014 гг.

Литература

- Литасов, К.Д. Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С–О–Н–флюида по экспериментальным данным // Геология и геофизика. 2011. т.52. С.613-635.
- Hammouda T., Laporte D. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts // Geology. 2000. V.28. P.283-285.
- Litasov K.D., Ohtani E. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-Na₂O-CO₂ to the lower mantle depths // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2009. V.177. P.46-58.
- Litasov K.D., Ohtani E. The solidus of carbonated eclogite in the system CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-Na₂O-CO₂ to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle // Earth and Planetary Science Letters. 2010. V.295. P.115-126.
- Rohrbach A., Schmidt M.W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling // Nature. 2011. V.472. P.209-212.
- Sweeney R.J. Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle // Earth and Planetary Science Letters. 1994. V.128. P.259-270.
- Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., Rabe R., Milledge H.J. Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite-K₂Mg(CO₃)₂ systems at high pressure of 9-10 GPa region // Journal of Materials Research. 1996. V.11. P.2622-2632.
- Weinberg R.F., Podladchikov Y. Diapiric ascent of magmas through power-law crust and mantle // Journal of Geophysical Research. 1994. V. 99B. P.9543-9559.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА МЕТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Лобанов^{1,2} С.С., Гончаров² А.Ф., Литасов¹ К.Д.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: geoggf@ngs.ru*

²*Геофизическая лаборатория, Институт Карнеги, г. Вашингтон, США*

Введение

Фазовая диаграмма метана при высоких температурах и/или давлениях принципиально важна для понимания различных аспектов эволюции вселенной, планет, зарождения жизни, флюидного режима и плавления пород мантии Земли и т.д. В частности, химические реакции в простых молекулярных системах (метан, вода, аммоний) в условиях высоких температур и сверхвысоких давлений могут определять ряд необычных физических свойств ледяных планет-гигантов (неаксиальное магнитное поле) [Chau et al., 2011]. Отдельного внимания поведение углеводородов в условиях, моделирующих верхнюю мантию Земли (P , T , fO_2), заслуживает с точки зрения проблемы абиогенного синтеза нефти и природного газа, а также образования водно-метановых клатратов [Lollar et al., 2002 и др.]. Учитывая исключительную важность метана, отсутствие надёжных данных по его плавлению при давлениях выше 7 ГПа выглядит удивительным. Такой недостаток информации обусловлен чрезвычайной технической сложностью проведения экспериментов в метансодержащих системах.

Согласно термодинамическим расчётам, углеводороды играют важную роль в мантийном С-О-Н флюиде на глубинах более 120 км (3-4 ГПа). В первую очередь это связано с пересечением, так называемого, водного максимума в координатах $P(T)-fO_2$. На этой глубине (110-120 км [Zhang, Duan, 2009]) предположительно происходит изменение состава С-О-Н флюида с H_2O-CO_2 на H_2O-CH_4 . В то же время непосредственные наблюдения восстановленных флюидов в мантийных минералах довольно редки, что, вероятно, связано со сравнительной редкостью столь глубинных (>150 км) образцов в трубках взрыва. Простейшие термодинамические расчёты в системе С-Н указывают на уменьшение роли насыщенных углеводородов вдоль мантийной адиабаты [Чекалюк, 1967; Зубков, 2001]. Такие расчёты основаны на параметрах, определенных в ограниченном диапазоне T и P .

Моделирование поведения CH_4 при сверхвысоких температурах и давлениях (до 300 ГПа и 6000 К) методами молекулярной динамики предсказывает образование более длинных (C_2-C_8) алканов и/или диссоциацию метана на углерод и молекулярный водород [Ancilotto et al., 1997; Spanu et al., 2011 и др.], что находит экспериментальное подтверждение [Benedetti et al., 1999; Hirai et al., 2009 и др.].

В настоящей работе мы приводим результаты экспериментального изучения поведения метана в области температур до 2000 К и давлений до 80 ГПа с использованием метода алмазных наковален с лазерным нагревом.

Методика экспериментов

Эксперименты проводились в Геофизической Лаборатории Института Карнеги (Вашингтон, США). Для достижения высоких давлений использовались симметричные алмазные ячейки (DAC) с диаметром наковален 300-100 μm . Метан (Airgas, 99,99+) нагнетался в ячейку на специальном стенде газовой загрузки. Давление определялось при комнатной температуре по величине сдвига линии флуоресценции рубина (R1) [Mao, Bell, 1976]. Погрешность составляла ~ 0.1 ГПа. Во всех экспериментах применялся двусторонний нагрев образца с помощью различных ИК лазеров (1060-1075 nm, 200 W), для чего в ячейку помещалась Ir фольга (50 \times 50 \times 5 μm), поглощавшая излучение ИК лазера и нагревавшая окружающий метан. Измерение спектральных характеристик термальной радиации позволяло определять температуру с точностью $\pm 100-200$ К. Основным методом исследования химических реакций являлась Рамановская спектроскопия, совмещённая с

лазерным нагревом. Ar-лазеры различной длины волны (458 и 488 nm) использовались для возбуждения Рамановского излучения. Схема эксперимента в алмазной ячейке показана на рис.1. Подробное описание оптической схемы лазерного нагрева, совмещённого с измерением Рамановского излучения можно посмотреть в работе [Goncharov et al., 2008].

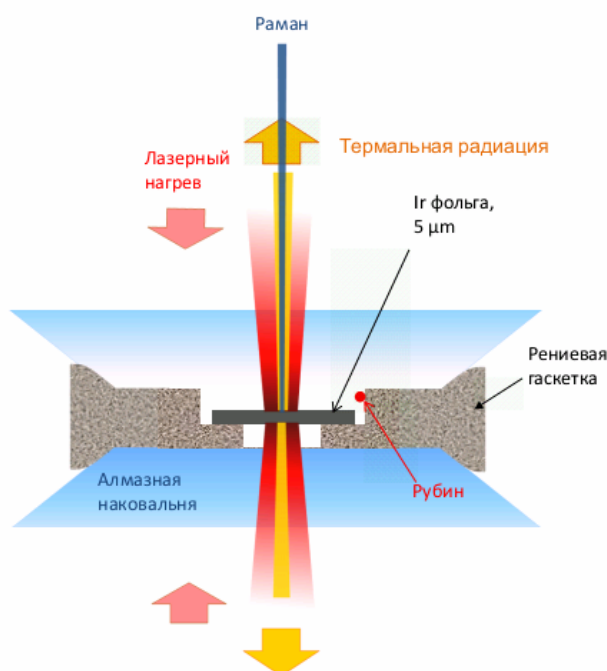


Рис. 1. Схема эксперимента в алмазной ячейке с лазерным нагревом и измерением Рамановского излучения *in situ*.

Для измерения кривой плавления при высоких давлениях нами использовано три различных экспериментальных метода совмещённых с лазерным нагревом: 1 – рентгеновской дифракции (на станции синхротронного излучения GSECARS, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory), 2 – Рамановской спектроскопии, 3 – визуального наблюдения появления фазовой границы.

В качестве основного метода изучения продуктов разложения метана, использована Рамановская спектроскопия. Наблюдения проводились как во время нагрева, так и после охлаждения образца. В общей сложности была сделана 21 загрузка метана, которая позволила провести 43 различных эксперимента по его плавлению и изучению химических реакций при более высоких температурах.

Результаты экспериментов

Температуры плавления метана, полученные с использованием методов рентгеновской дифракции и Рамановской спектроскопии в диапазоне давлений 7-20 ГПа, оказались существенно выше данных по плавлению полученных в алмазных ячейках с внешним нагревом [Yagi, Suzuki, 1990; Abramson, 2011]. С другой стороны, температуры плавления, полученные в экспериментах с визуальным наблюдением фазовой границы твёрдое-жидкое, показали удовлетворительную сходимость с опубликованными работами. Таким образом, кривая плавления метана была измерена в интервале давлений 10-77 ГПа. Рамановские спектры расплавленного метана при $T > T_{пл}$ и давлениях, не превышающих 25-30 Гпа, свидетельствуют об области существования стехиометричной жидкости. При $P > 30$ ГПа плавление происходит с частичным разложением на $C + H_2$. Во всём интервале давлений и $T > 1350-1400$ К происходит формирование более длинных алканов (этан, пропан). При $T \sim 2000$ К формируются углеводороды, содержащие двойную связь (алкены). На рис.2 приводится кривая плавления метана и последующие реакции. Поскольку равновесные

концентрации продуктов преобразования метана не известны, приведённая диаграмма носит кинетический характер, что должно учитываться при её интерпретации.

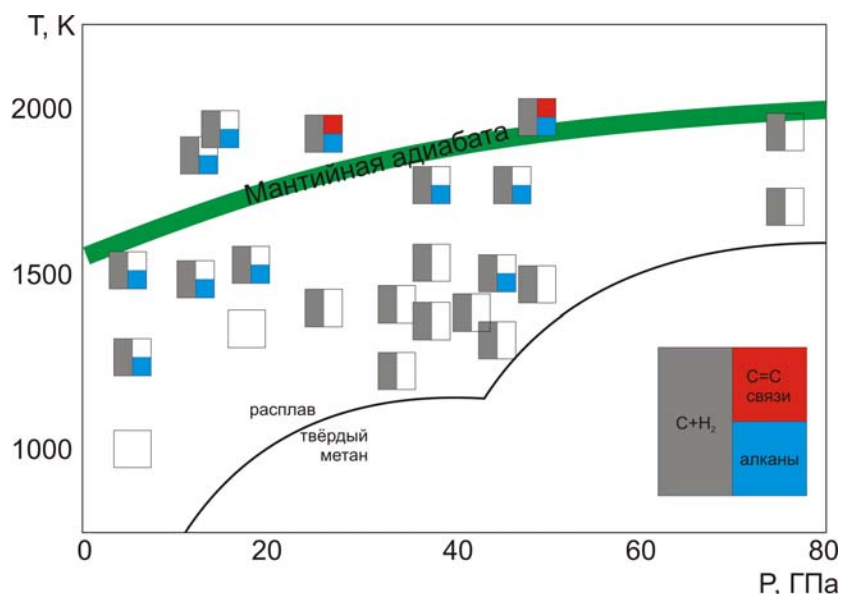


Рис.2. Фазовые соотношения в метановой системе при давлениях до 80 ГПа. Показана средняя адиабата, характеризующая условия в мантии Земли.

Обсуждение результатов и выводы

Несмотря на то, что равновесное соотношение фаз в наших экспериментах неизвестно, можно утверждать, что в интервале Т-Р, соответствующих мантии Земли, различные углеводороды являются неотъемлемой частью восстановленного С-О-Н флюида; Т и Р регулируют их фазовый состав. Появление менее насыщенных углеводородов (по отношению к метану) вдоль мантийной адиабаты всегда сопровождается появлением свободного углерода (графита или алмаза). Вышесказанное свидетельствует об участии восстановленных С-О-Н флюидов в реакциях кристаллизации алмаза (графита) в мантии Земли. Эти и другие вопросы будут освещены в докладе.

Работа проводится в рамках проекта «Deep Carbon Observatory» при поддержке фонда А.П Слоана, поддержана Army Research Office, NASA Astrobiology Institute, а также грантами РФФИ № 09-05-00917-а, № 12-05-00841-а и Интеграционным проектом СО РАН №97 на 2012-2014 гг.

Литература

- Зубков. В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы С-Н-Н-О-S в РТ-условиях верхней мантии // Геохимия. 2001. Т.39. С.131-154.
- Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. – Киев: «Наукова Думка», 1967 – 256 с.
- Abramson E.H. Melting curves of argon and methane // High Pressure Research. 2011. V.31. P.549-554.
- Ancilotto F., Chiarotti G.L., Scandolo S., Tossati E. Dissociation of methane into hydrocarbons at extreme (planetary) pressure and temperature // Science. 1997. V.275. P. 1288-1290.
- Benedetti L.R., Nguyen J.H., Caldwell W.A., Liu H., Kruger M., Jeanloz R. Dissociation of CH₄ at high pressures and temperatures: diamond formation in giant planet interiors? // Science. 1999. V.286. P. 100-102.
- Chau R., Hamel S., Nellis W.J. Chemical processes in deep interiors of Uranus // Nature Communications. 2011. V.2, doi:10.1038/ncomms1198.

Goncharov A.F., Beck P., Struzhkin V.V., Hemley R.J., Crowhurst J.C. Laser-heating diamond anvil cell studies of simple molecular systems at high pressures and temperatures // *J. Phys. Chem. Solids*. 2008. V.69. P. 2217-2222.

Hirai H., Konagai K., Kawamura T., Yamamoto Y., Yagi T. Polymerization and diamond formation from melting methane and their implications in ice layer of giant planets // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2009. V.174. P. 242-246.

Lollar B.S., Westgate T.D., Ward J.A., Slater J.F., Lacrampe-Couloume G. Abogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs // *Nature*. 2002. V.416. P. 522-524.

Mao H.K., Bell P.M. High-pressure physics: The 1-megabar mark on the ruby R1 static pressure scale // *Science*. 1976. V.191. P. 851-852.

Spanu L., Donadio D., Hohl D., Schwegler E., Galli G. Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures // *Proceeding of National Academy of Science USA*, 2011. V.108. № 17. P. 6843-6846.

Yagi T., Suzuki H. Melting curve of methane to 4.8 GPa determined by the ruby pressure-temperature marker // *Proceeding Japan Academy*. 1990. V.66. № 91. Ser.B. P. 167-172.

Zhang C., Duan Z. The model for C-O-H fluid in the Earth's mantle // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. V.73. P. 2089-2102.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ГРАНИТНЫХ ФЛЮИДИЗИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Медведев В.Я., Иванова Л.А.

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: med@crust.irk.ru,

Экспериментальное исследование процессов взаимодействия кислых силикатных расплавов с минералами и изучение их кристаллизации затруднено вследствие высокой их вязкости, что делает необходимым применение прецизионной аппаратуры, осуществляющей весьма медленное и равномерное снижение температуры 0.001 °С/час. Кроме того, при исследовании кристаллизации расплава, равновесного со сложным по составу флюидом, возникают дополнительные проблемы, связанные с изменением состава флюида и расплава по мере снижения температуры и различным выделением ингредиентов флюида в процессе кристаллизации.

Эксперименты проводились с предварительно проплавленным стеклом состава: SiO₂ 75.30%, Al₂O₃ 14.30%, Fe₂O₃ 0.46, FeO 0.34%, MgO 0.09, CaO 0.17%, Na₂O 5.10%, K₂O 3.89%, TiO₂ 0,08%, P₂O₅ 0.01%, MnO н/обн, Cs₂O 0.24%, Cl⁻ 0.015%, сумма = 99.99%. С добавлением в качестве рудных компонентов Li, Rb, Cs, Be, Sn, Pb, Cu, W, Mo по 0.1%; при параметрах: T = 750-900°С, P_{общ} = 1000-3000 атм, составе флюида: H₂O, N₂, CO₂, H₂, длительности 24-700 часов.

Рассмотрено взаимодействие гранитного расплава с силикатными минералами, показано, что во всем исследованном интервале температур и давлений для всех минеральных фаз лимитирующей стадией является диффузия в тонком слое. При этом может происходить преобразование взаимодействующего минерала за счет диффузии некоторых компонентов расплава в минерал (рис. 1). С увеличением длительности эксперимента и изменением состава расплава за счет ассимиляции минерала происходит его кристаллизация с образованием кварц-анортотлазовых сростаний (рис. 2).

Ранее нами предложена методика [Медведев, Иванова, 2008], позволяющая изучать кристаллизацию водно-силикатного расплава в изотермических и изобарно-изотермических условиях за счет снижения в нем концентрации H₂O, как основного компонента, влияющего

на кристаллизацию гранитного расплава. Это позволяет резко снизить требования к аппаратуре, так как существенно легче поддерживать температуру с высокой точностью, чем монотонно снижать ее. Не останавливаясь на конкретном техническом воплощении, укажем,

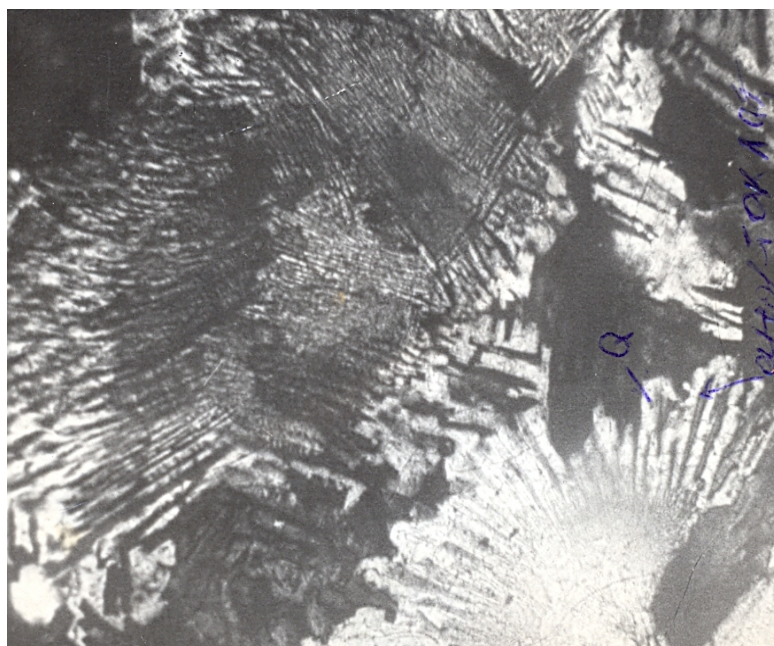
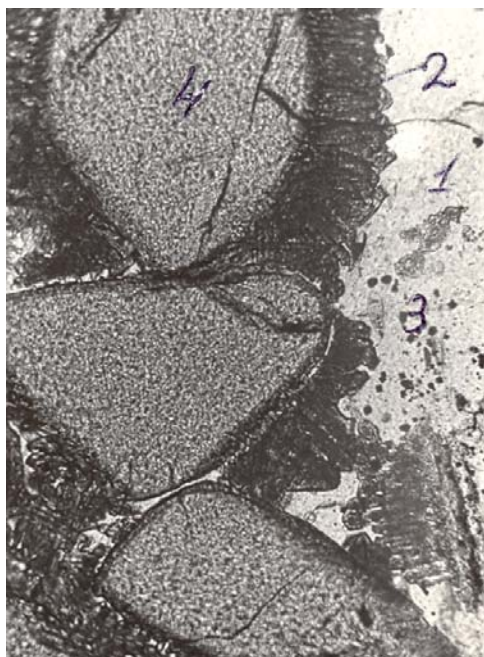


Рис 1. Взаимодействие граната с расплавом.

Рис.2. Кварц-анортоклазовые срастания в расплаве.

1 – гранитное стекло, 2 – новообразованный гранат, 3 – высыпки гематита, 4 – исходный гранат.

что разработана конструкция, которая позволяет при неизменном общем давлении медленно снижать парциальное давление воды в системе. Предполагалось, что над выделением воды из расплава будет осуществляться диффузионный контроль, а кристаллизация начнется с краев образца с дальнейшим распространением ее к центру. В результате экспериментов установлено, что краевая кайма расплава представляет собой зону раскристаллизации пегматоидной структуры шириной 0.1-1 мм, сложенную идиоморфными кристаллами анортоклаза с редкими кварцевыми и кварц-альбитовыми срастаниями на фоне гомогенного стекла. Вдоль границы пегматоидной зоны с основной массой раскристаллизованного стекла наблюдаются «высыпки» рудных минералов, в данном случае при наличии в системе Mo и W - это повеллит, образующий идеальные дипирамидальные кристаллики размером 0.01-0.1 мм (рис. 3). С увеличением длительности экспериментов дальнейшего развития пегматоидной зоны не происходит, а отмечается кристаллизация стекла по всему объему, приводящая в конечном итоге к образованию скелетных кристаллов кварца и кварц-анортоклазовых срастаний. Такая кристаллизация, вероятно, вызвана тем обстоятельством, что коэффициенты диффузии воды существенно зависят от ее концентрации в расплаве, а в этом случае характер распределения летучих будет существенно отличаться от обычного диффузионного профиля [Летников и др., 1993]. То есть для размеров, характеризующих исследуемую систему, содержание воды в расплаве будет, уменьшаясь, усредняться таким образом, что становится возможной кристаллизация по всему объему образца, за исключением расплава, прилегающего к зоне первичной кристаллизации и содержащей малое количество воды. Модификация предложенной методики, за счет ступенчатого сброса давления, позволяет изучать кристаллизацию расплава вокруг образовавшихся полостей в нем (рис. 4).

Исследование раскристаллизации гранитного стекла указанного состава в температурном интервале 500-700°C и давлении 500-1000 атм при различном составе флюида системы H₂O-H₂-NH₃ показало, что в этом температурном интервале осуществляется интенсивная раскристаллизация стекла с образованием плагиоклаза, кварца, тримита,

калиевого полевого шпата и гидрослюд. Степень раскристаллизации закономерно зависит от времени, температуры и объема образца. Отмечается, что фронт кристаллизации в исследуемых условиях является активной зоной, влияющей на распределение рудных компонентов.

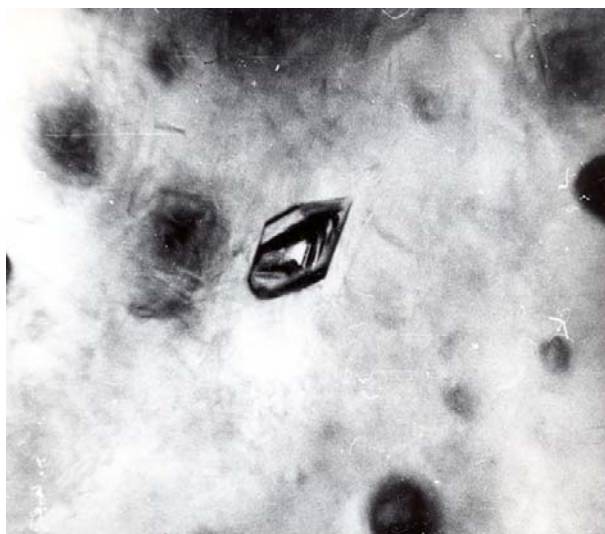


Рис. 3 Повеллит в гранитном стекле.

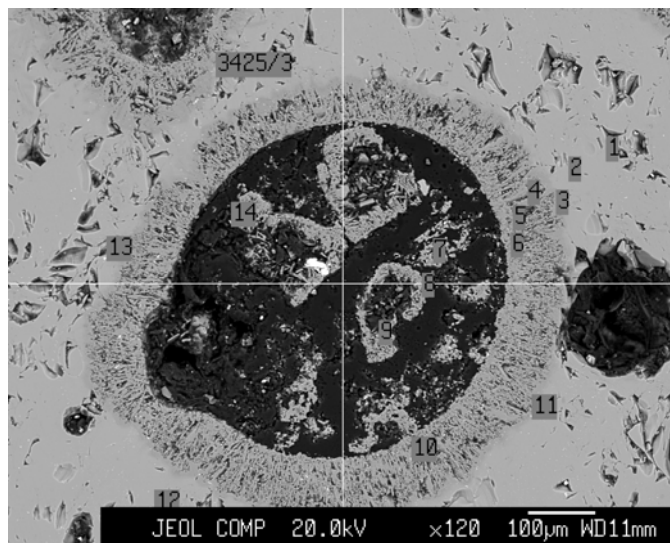


Рис. 4. Кристаллизация расплава вокруг полости.

При изучении даек пегматитов и жильных гранитов, сформировавшихся в апикальных частях малоглубинных флюидизированных ультракислых гранитных массивов, отмечаются явления, характеризующие сброс давления в магматических системах, внедрившихся в трещинную полость, в режиме декомпрессии исходного расплава. Описанные факты указывают на то, что в режиме декомпрессии происходит распад первичного гомогенного расплава с отчетливо наблюдаемыми визуальными явлениями структурной самоорганизации таких динамически неравновесных систем, что выражается в проявлении флюидалности, образовании пегматоидных шлиров и хорошо проявленной гетерогенности по структуре внедрившегося в трещинную полость первично гомогенного расплава. С целью изучения особенностей поведения флюидизированного гранитного расплава в режиме декомпрессии, как примера динамической флюидно-магматической системы [Летников и др., 1990; 1993], нами были проведены эксперименты, моделировавшие природный процесс. Во всех экспериментах исходное гранитное стекло помещалось в открытую платиновую ампулу диаметром 9 мм и реактор, который заполнялся насыщенным при 25°C раствором NaF. После герметизации реактора и необходимой изотермической выдержки при $T=800^{\circ}\text{C}$ и $P=2000-2500$ атм в течение 2-9 часов наступало расплавление гранитного стекла, затем осуществлялся режим декомпрессии с требуемой скоростью или закалка образцов при постоянном давлении и постоянной температуре. Декомпрессия в течение 30-100 минут приводит к увеличению размера столбика расплава до 75 мм. Образцы после экспериментов представляют собой проплавленное зонально структурированное относительно гомогенное стекло с выраженной вертикальной и горизонтальной зональностью образцов, осевая часть которых представлена тонкопористым стеклом с сиреневатым отливом $n = (1.488-1.490)\pm 0.003$. Периферийная часть – более массивное кавернозное голубовато-бирюзовое стекло, переходящее к нижней части образца в воздушнопористую кружевную массу с показателем преломления $(1.492-1.496)\pm 0.003$. В стекле отмечены следовые количества кварца. Часть каверн заполнена тонкодисперсной слюдоподобной триоктаэдрической смешаннослойной минеральной фазой. Отмечено образование сферических обособлений. При малых скоростях декомпрессии в процесс структурирования и образования структурированных зон вовлекается не весь объем расплава. В этих условиях нижняя часть расплава, удаленная от выхода системы, изменяется меньше всего и примерно 1/3 длины

столбика расплава в его придонной части структурирована незначительно. При шоковой декомпрессии, когда сброс давления после выдержки образцов при заданном режиме осуществлялся в течение нескольких секунд, отмечается наибольшее увеличение объема расплава (в 4-4.5 раза). Во всех случаях в разной степени проявлялась самоорганизация флюидизированного расплава по вектору перепада давления. При всех режимах декомпрессии из первоначально однородного расплава с гомогенным распределением всех (в том числе и примесных) элементов образуются четко структурированные системы, отражающие разные режимы самоорганизации исходной флюидизированной матрицы [Летников и др., 2012]. Как правило, это четко выраженные по вертикали зоны.

Первая, самая нижняя зона (одного из экспериментов $T=800^{\circ}\text{C}$, $P=2050$ атм), – наиболее «широкая» (11.8мм) часть вспененного столбика длиной 36 мм представлена легким высокопористым прозрачным стеклом с округлыми ячейками различного диаметра от 0.8 мкм до 0.35 мм. Стекло в ней наименее структурировано и характеризуется объемной дегазацией максимального выноса газа из маловязкого расплава. По мере дегазации по вектору выноса флюида вязкость исходного расплава возрастает, что обуславливает отчетливо проявленные явления самоорганизации и структурирования, столь отчетливо наблюдаемые в природных образцах.

В средней зоне, наиболее «узкой» (10.7мм) части столбика расплава длиной 30 мм, – вертикально тонкоструктурированный материал (стекло) с уплощенными ячейками и полостями, вытянутыми с соотношением длины к ширине от 10:1 до 4:1, размером от 0.2 до 1.5 мм с отдельными «выбросами» до 6 мм. То есть, в этой зоне повсеместно проявляется образование флюидальности, ориентированной по вектору выноса флюида и снижения температуры и давления флюида в системе. Подобная картина характерна для малоглубинных даек, когда самоорганизация флюидизированного расплава приводит к его структурированию и четко выраженной флюидальности.

В самой верхней части исследуемой экспериментальной системы, расширяющийся до максимальной ширины 11.8 мм, столбик расплава (длиной 19 мм) представлен пористым прозрачным стеклом с овальными ячейками и полостями от 0.1 до 10 мм с соотношением длины к ширине 2:1 и изменяющейся морфологией полостей до округлых в самом верху. В этой части экспериментальной системы, где вынос тепла и флюидов максимальны, происходит смена механизмов самоорганизации: на смену флюидальности приходит распад флюидальной системы на отдельные расплавные образования, соответствующие образованию шпиров в верхних частях пегматитов и даек.

Таким образом, в экспериментах показана роль явлений декомпрессии флюидизированных магм в высокоградиентных малоглубинных условиях, что сопровождается процессами самоорганизации и структурирования исходных магм.

Изучено перераспределение La, Ce, Y в гранитном расплаве при осуществлении режима декомпрессии со скоростями от 0.5 до 4000 атм/сек. Первоначально переплавленное гранитное стекло помещалось в платиновую ампулу и реактор, который заполнялся раствором, содержащим редкие земли. После герметизации и необходимой изотермической выдержки осуществлялся режим декомпрессии с требуемой скоростью и закалка образцов. В результате эксперимента при всех режимах декомпрессии из первоначально плотного стекла с гомогенным распределением редких земель образуются флюидизированные системы с тремя достаточно четко выраженными зонами. Рассматривается распределение редких земель в зависимости от скорости декомпрессии и состава флюида. Показано, что в режиме шоковой декомпрессии со скоростями от 1000 до 4000 атм/сек происходит обогащение иттрием остаточного расплава с изменением соотношений La/Y, Ce/Y. В частности, отношение La/Y изменяется от 3.71 до 1.5-1.7.

Литература

Летников Ф.А., Иванова Л.А., Кузнецов К.Е. К проблеме состояния статических и динамических флюидно-магматических систем. В сб.: Эксперимент в минералогии. Труды

ХII Всесоюзного совещания по экспериментальной минералогии. – М. Черноголовка.1993. С. 41-50.

Летников Ф.А., Иванова Л.А., Медведев В.Я, Кузнецов К.Е. Экспериментальное изучение процесса самоорганизации флюидизированного гранитного расплава при его декомпрессии // Доклады академии наук. 2012. Т 443. №5. С.617-619.

Летников Ф.А., Кузнецов К.Е., Медведев В.Я К проблеме декомпрессии флюидизированных силикатных расплавов // Доклады академии наук. 1990. Т.313. №3. С. 682-684.

Медведев В.Я., Иванова Л.А. Кристаллизация гранитного расплава при снижении парциального давления H_2O . Материалы международной конференции «Граниты и эволюция Земли: Геодинамическая позиция, петрогенезис и рудоносность гранитоидных батолитов». Улан-Удэ . 2008. С.242-244.

ГЕОХИМИЯ АЗОТА И УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭВОЛЮЦИОННОГО РАЗВИТИЯ СИСТЕМЫ «ВОДА-ПОРОДА»

Павлов¹ С.Х., Чудненко² К.В.

¹*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: spavlov@crust.irk.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: chud@igc.irk.ru*

Острая дискуссия об органическом и абиогенном происхождении углеводородов в значительной степени относится и к азоту. Его поступление в газы пластовых систем из воздуха с инфильтрационными и седиментационными водами из-за низкой растворимости незначительно. Накопление углеводородных газов и газообразного азота в стратиферу связывается с их поступлением из подкорковых глубин в процессе дегазации мантии [Валяев, 1997; Войтов, 1986; Киссин, 2011; Яницкий, 1974 и мн. др.]. Другим, не менее важным, источником газообразного азота является выделяющийся в процессе метаморфизации осадочных пород связанный азот, содержание которого почти на порядок превышает количество органического азота [Волынец и др., 1967; Миловский, Волынец, 1966]. Однако, закономерное увеличение содержания углеводородов и азота с глубиной при приближении к фундаменту наблюдается далеко не везде и не всегда [Воронов, Вишнякова, 1970 и мн. др.].

Большинство исследователей считает одним из основных источников углеводородных газов и газообразного азота органическое вещество пород, при деструкции которого выделяется значительное их количество. Содержание углеводородов и азота в подземных водах и газовых залежах колеблется в широких пределах. Состав газов, растворенных в воде и в газовых залежах, изменяется от метанового до азотного при существенно подчиненном распространении азота. Региональные закономерности распространения углеводородов и азота свидетельствуют, что концентрация азота в подземных водах увеличивается в направлении от окраинных частей нефтегазоносных бассейнов к их внутренним районам, а также в сторону древних внутриплатформенных впадин. Такой тренд совпадает с направлением прогрессирующего метаморфизма пород и деструкции органического вещества [Зорькин, 1973].

Для доказательства своей правоты исследователи привлекают большой фактический материал, полученный с помощью современных методов исследования, ставят эксперименты, делают теоретические расчеты, анализируют геологическое и тектоническое строение. При этом прослеживается избирательный подход к выбору опорных компонентов флюида, участвующих в таких теоретических построениях: углеводородам, углекислоте, азоту или редким газам. Поэтому даже убежденные сторонники органической или

абиогенной гипотез происхождения углеводородов при комплексном рассмотрении состава флюидов для объяснения происхождения каких-либо компонентов водных растворов или газовых залежей бывают вынуждены порой прибегать к привлечению противоположной гипотезы.

Авторы настоящей работы не отвергают возможности поступления каких-либо компонентов водных растворов, обогащенных углеводородными и азотными газами, с восходящими потоками флюидов метаморфического, магматического или мантийного происхождения. Цель исследования – максимально выявить возможности формирования растворов, обогащенных углеводородными или азотными газами в процессе физико-химических взаимодействий в системе «вода–порода». Специалистами признается существование определенной стадийности и зональности в развитии процессов образования газообразных и жидких углеводородов с выделением главной фазы в процессе погружения осадков. Поэтому исследование процессов физико-химических взаимодействий воды проведено с осадочными образованиями различных зон седиментации. Образцы пород для исследования взяты из работы [Ронов и др., 1990], в которой приведены наиболее полные данные о химическом составе главных типов пород земной коры, с определением летучих. Сведения о количестве присутствующего в породах азота взяты из работы [Виноградов, 1962].

Исследование проведено методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса «Селектор» [Карпов, 1981] в его последней модификации [Чудненко, 2010] в рамках системы Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–K–Mg–N–Na–P–S–Si–Ti–H–O. В модели представлены все возможные в реальных условиях компоненты водного раствора, газы и твердые фазы, обеспеченные достаточно надежными термодинамическими данными, и появление которых можно ожидать в процессе взаимодействия воды с осадочными породами различных зон седиментации. Углерод в системе присутствует в двух формах: реакционноактивной (аморфный углерод) и наиболее устойчивой в виде графита. Как показали исследования процессов взаимодействия углерода с водой, энергия Гиббса аморфного углерода изменяется в очень широких пределах [Павлов и др., 2008]. В проведенном исследовании значение энергии Гиббса аморфного углерода принято по данным Ю.П. Мельника [1972]. В процессе моделирования масса воды, равная 1 кг, была постоянной, количество взаимодействующей с водой породы последовательно увеличивалось от 10^{-6} до 10^0 кг с шагом изменения показателя степени взаимодействия, равным 0.1. Система, закрытая к атмосфере, исследовалась при температуре и давлении (50°C – 90 бар и 100°C – 250 бар), близких к пластовым условиям альпийского складкообразования.

При взаимодействии воды с породой глинистого состава, содержащей в одном случае аморфный углерод, а в другом графит, формируются сходные, в целом, ряды вторичных минеральных образований. Их отличие заключается в более раннем, перед кварцем, появлении сфена в системе, содержащей аморфный углерод, и в замене кальцита на графит в системе, содержащей графит, который, в отличие от кальцита, появляется раньше – перед анальцимом. Последовательность появления отдельных минералов определяется изменением величины отношения порода/вода.

Формирующиеся в процессе взаимодействия водные растворы, с одной стороны имеют большое сходство, с другой, на определенных этапах взаимодействия у них появляются заметные отличия. По мере взаимодействия воды с породой повышается щелочность растворов и увеличиваются их восстановительные свойства. При высокой степени взаимодействия формируются высокощелочные ($\text{pH}=9.4$) с низким значением (-470 мВ) окислительно-восстановительного потенциала растворы. Величина минерализации растворов с аморфным углеродом достигает 2.2 г/кг H_2O , у растворов с графитом она на 0.2 г/кг H_2O меньше. Изменение основных гидрохимических характеристик растворов имеет нелинейный характер. Процесс этот осложнен различными колебаниями и местами приобретает

инверсионный характер. Все отклонения от линейного характера изменения этих характеристик происходят в момент появления определенных вторичных минеральных фаз.

С первого этапа взаимодействия в растворе присутствуют катионы, содержание которых изменяется в следующей последовательности – $\text{Na} < \text{Mg} < \text{K} < \text{Ca}$. На последующих этапах содержание их равномерно увеличивается. С появлением в твердой фазе клинохлора содержание магния в растворе уменьшается, и он выводится из раствора. Выпадение в твердой фазе аннита приводит к уменьшению интенсивности накопления в растворе калия. Концентрация его понизилась до уровня, близкого к концентрации натрия, и с такой интенсивностью он увеличивался в растворе до момента начала выпадения мусковита, после чего содержание калия уменьшилось до менее 1 мг/кг H_2O . В значительном интервале увеличения степени взаимодействий растворы имели $\text{Na} < \text{K} < \text{Ca}$ состав.

Снижение роста в растворе содержания кальция началось с появлением в твердой фазе фторапатита и сфена, а с выпадением ломонтита его содержание начало уменьшаться и сравнивалось с концентрацией калия. Лидирующим компонентом в растворе становится натрий, равномерное увеличение содержания которого замедлилось лишь с появлением анальцима. Другим значимым компонентом в растворе стал ион аммония, содержание которого на начальных этапах взаимодействия на один-два порядка было ниже других катионов. В значительном интервале взаимодействий содержание его увеличивалось по строго прямолинейной зависимости, и лишь при увеличении степени взаимодействия (в растворах графита раньше, а в растворах аморфного углерода существенно позже) накопление его в растворе замедляется. Тем не менее, концентрация его достигает высоких, 100 и более мг/кг H_2O , значений.

Кремний в формирующихся растворах присутствует в форме силикатного иона и кремниевой кислоты. Сера представлена только гидросульфидным ионом. Существенной особенностью формирующихся растворов является то, что при высоком содержании этих элементов в исходной породе, они очень слабо представлены в растворе. Общее содержание кремния не превышает 25, а серы 0.5 мг/кг H_2O . В рассмотренных системах эти элементы концентрируются в твердой фазе.

На начальных этапах взаимодействия, при низкой минерализации растворов, они имеют гидрокарбонатно-силикатный состав. С увеличением степени взаимодействия и повышением минерализации роль силикатных ионов понижается и ведущими анионами в растворе становятся гидрокарбонатные, а затем и карбонатные ионы. Геохимическими барьерами для этих компонентов раствора являются анкерит, родохрозит и в растворах графита – графит, а в растворах аморфного углерода кальцит. Появление первых минералов в твердой фазе замедляет накопление гидрокарбонатных и карбонатных ионов в растворе, а вторых – ведет к уменьшению их содержания. В растворах графита содержание гидрокарбонатных и карбонатных ионов на завершающих этапах взаимодействий существенно ниже, чем в растворах аморфного углерода.

Рост в растворе содержания фтора и хлора прямо пропорционален массе взаимодействующей с водой породы. На завершающих этапах взаимодействий эти компоненты становятся главными в растворе. Концентрация ионов фтора регулируется фторапатитом и флюоритом. Влияние первого слабо выражено. С появлением флюорита накопление фтора в растворе прекращается, и содержание его начинает уменьшаться. Хлор в исследованном интервале взаимодействий не образует вторичных минеральных фаз. На завершающих этапах взаимодействий, когда содержание гидрокарбонатных ионов заметно уменьшается, хлор становится не только ведущим, но и главным компонентом раствора.

Увеличение концентрации растворенных веществ и изменение кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий определяется не только поведением какого-либо конкретного элемента и его соединений, но и совокупным влиянием всех растворенных частиц: комплексных ионов, оксидов, солей, кислотных, основных и амфотерных соединений. Содержания этих компонентов изменяются в пределах нескольких порядков от величин, не определяемых классическими методами анализа, до значений, достигающих

десяти и более мг/кг H_2O . В первой половине исследованного интервала взаимодействий комплексные характеристики растворов аморфного углерода и графита практически идентичны. Во второй половине и, особенно, на завершающих этапах взаимодействий в растворах аморфного углерода повышаются минерализация и рН и существенно понижается Eh.

При большом сходстве ионно-солевого состава растворов кардинальные отличия имеются в их газовом составе. В растворах графита практически отсутствуют углеродные газы. Содержание диоксида углерода не превышает десятых долей, а метана 10 мг/кг H_2O . Количество растворенного азота достигает более 500 мг/кг H_2O . В растворах аморфного углерода концентрация растворенного азота не превышает 40 мг/кг H_2O . Зато здесь на завершающей стадии взаимодействий азот образует газовую фазу, максимальный объем которой равен 450 мг/кг H_2O . В растворах аморфного углерода интенсивное развитие получает метан. Он имеет высокие концентрации в представительном интервале взаимодействий, а максимальные значения превышают 1000 мг/кг H_2O в растворе и 4700 мг/кг H_2O в газовой фазе, газовый фактор равен 8.

Увеличение температуры и давления в системе приводит к повышению минерализации и заметному подкислению растворов. В растворе аморфного углерода содержание метана не изменилось, но проявилось его фракционирование – увеличилось количество в растворе и уменьшилось в газовой фазе.

Таким образом, взаимодействие воды с породой, содержащей аморфный углерод или углерод в форме графита, приводит к формированию метановых, азотно-метановых или азотных вод.

В выполненном нами ранее исследовании процессов взаимодействия в системе «углерод–вода» [Павлов и др., 2008], развивающей концепцию гидролитического диспропорционирования органического вещества [Helgeson et. al., 1993], рассмотрен механизм формирования углекислых и метановых гидрокарбонатных натриевых растворов в простых абстрагированных моделях, в которых величина рН задается искусственно. Результаты данного исследования показывают, что рассмотренные процессы протекают в природных гетерогенных мультисистемах при взаимодействии воды с осадочными породами, содержащими углерод в различных формах.

Образование метана может происходить не только в результате биохимических, термических и термokatалитических превращений органического вещества, но и в процессе его гидролитического диспропорционирования. Соотношение между азотом и метаном в растворе зависит от формы углерода, содержащегося в осадочных образованиях.

Литература

- Валяев Б. М. Углеводородная дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений // Геология нефти и газа. 1997. № 9. С.30-37.
- Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571.
- Войтов Г. И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах // Журнал всесоюзного химического общества. 1986. т. XXXI. вып. 5. С. 533-540.
- Вольнец В. Ф., Задорожный И. К., Флоренский К. П. Об изотопном составе азота в земной коре // Геохимия. 1967. № 5. С. 587-593.
- Воронов А. Н., Вишнякова Г. И. Закономерности распределения азота в подземных флюидах // Советская геология. 1970. № 2. С. 50-59.
- Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. – М: Недра. 1973. – 224 с.
- Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука. 1981. – 247 с.

Киссин И. Г. О влиянии флюидных систем консолидированной коры на дегазацию Земли и образование нефти // Доклады Академии наук. 2011. Т. 440. № 1. С. 72-76.

Мельник Ю.П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Справочник. – Киев, Наукова Думка. 1972. – 96 с.

Миловский А. В., Волынец В. Ф. Азот в метаморфических породах // Геохимия. 1966. № 8. С. 936-942.

Павлов С.Х., Карпов И.К., Чудненко К.В. Взаимодействие углерода с водой в условиях полного и метастабильного термодинамического равновесия // Водные ресурсы. 2008. т. 35. № 4. С. 456-466.

Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. – М.: Наука. 1990. – 182 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео». 2010. – 287 с.

Яницкий И.Н. О механизме формирования гелиеносных газов // Советская геология. 1974. № 11. С. 53-66.

Helgeson, H.C., Knox, A.M., Owens, C.E., and Shock, E.L., Petroleum, Oil Field Waters, and Authigenic Mineral Assemblages: Are They in Metastable Equilibrium in Hydrocarbon Reservoirs? // Geochim.Cosmochim. Acta, 1993. V. 57. P. 3295-3339.

ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ С ЖЕЛЕЗОМ И МЕДЬЮ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В.

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: palyan@igm.nsc.ru

Л.В. Таусон особое внимание уделял рассмотрению вопросов связи магматизма и рудообразования, изучаемых с геохимических позиций [Таусон, 1979]. Результаты геохимических исследований показывают, что повышенные концентрации Au и Ag в породах и рудах наиболее часто связаны с сульфидами железа и меди. Эти сульфиды присутствуют в рудах различного генезиса – от типично магматогенного, метаморфогенного до гидротермального и в зоне окисления. До сих пор нет единой точки зрения на формы нахождения золота и серебра в этих соединениях [Cook, Chryssoulis, 1990; Таусон и др., 1996; Simon et al., 2000]. Многие исследователи в последнее время отдают предпочтение не изоморфному вхождению благородных металлов в сульфиды, а наличию микродисперсных фаз [Castor, Sjöberg, 1993; Лодейщиков, 1968; Чантурия, 2003; Жмодик и др., 2008]. Исследования состава сульфидных руд месторождений Норильского рудного района свидетельствуют, что высокие концентрации Au и Ag [Czamanske et al., 1992; Служеникин, Мохов, 2002] связаны с собственными минералами благородных металлов, присутствующими в виде микровключений в Cu-Fe-сульфидах. Помимо твердых растворов Au-Ag и Au-Ag-Cu установлены и сульфиды серебра, золота и меди [Служеникин, Мохов, 2010; Спиридонов, 2010]. В последние годы большое внимание уделяется изучению поведения благородных микроэлементов при кристаллизации сульфидных расплавов цветных металлов [Ebel, Naldrett, 1996; Fleet et al., 1993; Mungall et al., 2005; Barnes et al., 2006; Синякова, Косяков, 2006].

Основной целью настоящей работы является исследование поведения Au и Ag, а также выявления минеральных форм этих благородных металлов при кристаллизации сульфидных расплавов, содержащих Cu и Fe. Изучение их форм нахождения в сульфидных рудах цветных металлов представляет интерес как для понимания особенностей рудогенеза, так и для решения вопросов высокой извлекаемости золота и серебра из сульфидных руд.

Исходные составы исследуемых систем Fe–Ag–Au–S и Cu–Fe–Ag–Au–S представляли смесь элементарных веществ, взятых в следующих мольных пропорциях - 1m FeS₂ или 1m CuFeS₂ + 0.1m Ag_{1-y}Au_y (где y=0.05, 0.2, 0.4 и 0.8). Учитывая опыт предыдущих исследователей, изучавших поведение благородных металлов в системе Cu-Fe-S и получивших фазы Au и Ag [Кравченко, Нигматулина, 2009; Синякова и др., 2010] размером на уровне или ниже предела разрешения электронного микроскопа, мы увеличили количества Ag и Au в системе, что позволяло получить их самостоятельные минеральные фазы и определить их состав. Заданные весовые соотношения Ag/Au варьировали в интервале от 10 до 0.1. Смеси заданных составов помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали в атмосфере аргона до давления 0.00001 бар, запаивали и медленно нагревали до 1050°C, выдерживали в течение 12 часов, а затем охлаждали до 150°C и отжигали 3 дня с последующим выключением печи. Продукты кристаллизации расплава были изучены методами оптической и электронной микроскопии. Химический состав фаз определяли на микроанализаторе «Camebax-Micro» и электронных сканирующих микроскопах LEO-1430VP и JSM-6510LV (JEOL Ltd) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350+ «Oxford Instruments Analytical» (ИГМ СО РАН).

Таблица 1.

Результаты исследования твердых фаз, полученных при кристаллизации сульфидных расплавов разного состава и температуре отжига 150°C.

№	Исходный состав Системы, Ag/Au (масс.отношения)	Состав синтезированных фаз		
		Основные фазы	Au-Ag сульфиды	Au-Ag сплавы (N _{Au})*
Ag_{2-x}Au_xS		Система Ag-Au-S		
1	x=0.1; Ag/Au=10 Ag _{1.9} Au _{0.1} S		Ag _{1.99} S (Ac) Ag _{1.80} Au _{0.20} S(ss)	Au _{0.46} Ag _{0.54} (600)
2	x=0.4; Ag/Au=2 Ag _{1.6} Au _{0.4} S		Ag _{1.63} Au _{0.37} S(ss) Ag _{2.96} Au _{1.10} S ₂ (Uy)	Au _{0.56} Ag _{0.44} (690)
3	x=0.8; Ag/Au=0.75 Ag _{1.2} Au _{0.8} S		Ag _{2.90} Au _{0.98} S(Uy) Ag _{1.00} Au _{0.87} S ₂ (Pet)	Au _{0.68} Ag _{0.32} (800)
4	x=1.6; Ag/Au=0.125 Ag _{0.4} Au _{1.6} S	S	Ag _{0.82} Au _{0.93} S(Pet)	Au _{0.94} Ag _{0.06} (960)
1mFeS₂+0.1mAg_{1-y}Au_y		Система Fe–Ag–Au–S		
5	y=0.05; Ag/Au=10 FeAg _{0.095} Au _{0.005} S ₂	Fe _{0.99} S _{2.01} (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po)	Ag _{2.1} S _{0.9} (Ac) Ag _{1.6} Au _{0.2} Fe _{0.1} S _{1.1} (ss)	-
6	y=0.2; Ag/Au=2 FeAg _{0.08} Au _{0.02} S ₂	FeS ₂ (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po)	Ag _{2.9} Au _{0.9} Fe _{0.1} S _{2.1} (Uy) Ag _{1.0} Au _{0.25} Fe _{0.02} S _{1.0} (ss)	Au _{0.62} Ag _{0.22} Fe _{0.16} (750)
7	y=0.4; Ag/Au=0.75 FeAg _{0.06} Au _{0.04} S ₂	FeS ₂ (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po)	Ag _{2.8} Au _{0.9} Fe _{0.1} S _{2.1} (Uy) Ag _{0.9} Au _{0.9} Fe _{0.05} S _{1.2} (Pet)	Au _{0.87} Ag _{0.09} Fe _{0.04} (930)
8	y=0.8; Ag/Au=0.125 FeAg _{0.02} Au _{0.08} S ₂	FeS ₂ (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po) S	Ag _{0.9} Au _{0.9} Fe _{0.1} S _{1.1} (Pet)	Au _{0.83} Ag _{0.09} Fe _{0.08} (920)
1mCuFeS₂+0.1mAg_{1-y}Au_y		Система Cu–Fe–Ag–Au–S		
9	y=0.05; Ag/Au=10 CuFeAg _{0.095} Au _{0.005} S ₂	CuFeS ₂ (Cpy) Cu ₅ FeS ₄ (Ag-Brnt)	AgCuS (Stm)	Au _{0.90} Ag _{0.10} Cu _{0.01} (940) Ag _{0.99} Fe _{0.01}
10	y=0.2; Ag/Au=2 CuFeAg _{0.08} Au _{0.02} S ₂	CuFeS ₂ (Cpy) Cu ₅ FeS ₄ (Ag-Brnt)	AgCuS (Stm)	Au _{0.74} Ag _{0.25} Cu _{0.01} (830) Ag _{0.94} Fe _{0.04} Cu _{0.02}
11	y=0.4; Ag/Au=0.75 CuFeAg _{0.04} Au _{0.06} S ₂	CuFeS ₂ (Cpy) Cu ₉ Fe ₉ S ₁₆ (Mh) Cu ₅ FeS ₄ (Ag-Brnt)	AgCuS (Stm)	Au _{0.54} Ag _{0.41} Cu _{0.05} (600) Ag _{0.97} Au _{0.02} Cu _{0.01}

Минимальный уровень определения элементов составляет 0.05 мас. % для золота и серебра и 0.02 мас. % – для железа, меди и серы. Твердофазные продукты кристаллизации расплава опытов были изучены рентгенографическими методами.

Составы твердых фаз, полученных в экспериментах в системе Fe–Ag–Au–S [Пальянова и др., 2012] и Cu–Fe–Ag–Au–S, в сравнении с данными для системы Ag–Au–S [Пальянова и др., 2011] приведены в таблице 1. Установлено, что в системе Fe–Ag–Au–S в продуктах кристаллизации преобладают сульфиды железа. Они представлены моноклинным пирротином ($\text{Fe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$ или Fe_7S_8) и пиритом (FeS_2). Сульфиды золота и серебра (низкотемпературные модификации) присутствуют во всех синтезированных образцах. В зависимости от величины исходных массовых отношений серебра и золота образуются акантит ($\text{Ag}/\text{Au} = 10$), твердые растворы $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ ($\text{Ag}/\text{Au} = 10, 2$), ютенбогаардит ($\text{Ag}/\text{Au} = 2, 0.75$) и петровскит ($\text{Ag}/\text{Au} = 0.75, 0.12$) (рис. 16). Для них характерны примеси железа до 3.3 мас. %. Ксеноморфные микро- (< 1-5 мкм) и макрозерна (5-50 мкм) Au–Ag сульфидов расположены в пирите или между зернами пирита и пирротина. Высокопробное золото установлено в экспериментах с исходными составами при $\text{Ag}/\text{Au} \leq 2$. Оно концентрируется в виде округлых микровключений или в сростании с Au–Ag сульфидами в пирите, реже сосредоточено на границе зерен между пиритом и пирротинном. В его состав входит до 5.7 мас. % Fe. На основе изучения структуры синтезированных образцов и взаимоотношений фаз установлена последовательность их кристаллизации. Предполагается, что при ~ 1050 °C существует железо-сульфидный расплав L_1 ($\text{Fe}, \text{S} \gg \text{Ag}, \text{Au}$), золото-серебро-сульфидный расплав L_2 ($\text{Au}, \text{Ag}, \text{S} \gg \text{Fe}$) и L_S (жидкая сера). При охлаждении из расплава L_1 происходит образование пирротина, при дальнейшем снижении температуры кристаллизуются высокопробное золото (микрозерна из L_1 , макрозерна из L_2) и Au–Ag сульфиды (микрозерна из L_1 , макрозерна из L_2). Пиррит образуется после кристаллизации сульфидов золота и серебра по перитектической реакции ($\text{FeS} + L_S = \text{FeS}_2$) при ~ 743 °C. Завершается процесс кристаллизацией элементарной серы.

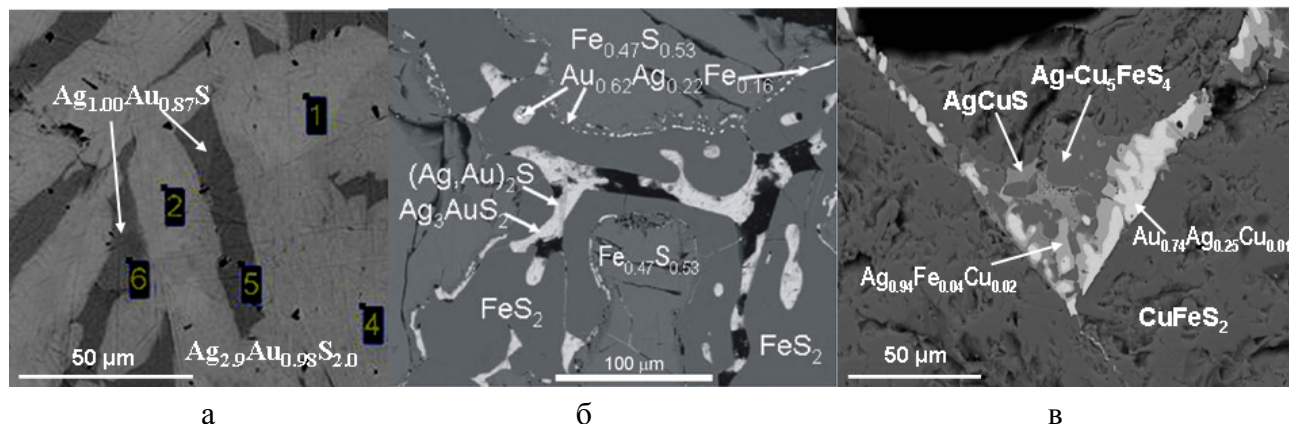


Рис. 1. Фазы, синтезированные в экспериментах с исходным составом $\text{Ag}_{1.2}\text{Au}_{0.8}\text{S}$ (а), $\text{FeAg}_{0.08}\text{Au}_{0.02}\text{S}_2$ (б) и $\text{CuFeAg}_{0.08}\text{Au}_{0.02}\text{S}_2$ (в). $\text{Ag}/\text{Au} = 2$. Фото в отражённых электронах.

Твердые фазы, полученные в экспериментах в системе Cu–Fe–Ag–Au–S, представлены преимущественно халькопиритом CuFeS_2 (85-90%) и борнитом Cu_5FeS_4 (10-15%). Мойхукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ обнаружен в эксперименте с исходным составом $\text{CuFeAg}_{0.04}\text{Au}_{0.06}\text{S}_2$ ($\text{Ag}/\text{Au} = 2$) (5%). Установлено, что Au–Ag сплавы присутствуют во всех образцах и содержат микропримеси Cu или Fe от 0.1 до 1.5 мас.%, при этом пробность золота ($N_{\text{Au}} = \text{Au}/(\text{Au} + \text{Ag} + \text{Fe} + \text{Cu}) * 1000\%$) возрастает от 600 до 940‰ по мере уменьшения количества серебра и величины Ag/Au отношений в системе. В продуктах синтеза установлены также зерна Au–Ag сплавов зонального строения (внешняя зона обогащена серебром, внутренняя – золотом) (рис.1в). Сульфид меди и серебра – штрмейерит (AgCuS) обнаружен во всех синтезированных образцах системы Cu–Fe–Ag–Au–S (табл.1). Халькопирит содержит микропримеси Au и Ag до 0.2 мас.%, для борнита характерны только примеси Ag до 4 мас.%.

Минералы золота и серебра располагаются на границах зерен сульфидов железа и меди и на поверхности образцов.

Сравнение данных, полученных для системы Cu-Fe-(Ag-Au)-S, с результатами экспериментов в системе Fe-(Au-Ag)-S и Au-Ag-S с идентичными соотношениями Ag/Au показало, что в системе с медью вместо сульфидов золота и серебра – ютенбогаардтита, петровскаита, акантита и их твердых растворов образуются - штрмейерит и самородные формы золота и серебра с небольшими примесями меди или железа. На основе представленных данных можно прогнозировать возможность нахождения сульфидов золота, серебра и меди в сульфидных рудах магматогенного генезиса и дальнейшее их переотложение в гидротермальных и гипергенных процессах. Сульфиды золота и серебра являются устойчивой формой и, по-видимому, доминируют над самородной, особенно в пиритсодержащих рудах с высокими Ag/Au отношениями и отсутствуют в медистых рудах с халькопиритом и борнитом. В последних возможно присутствие штрмейерита наряду с самородными золотом и серебром.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН и ДВО РАН № 48.

Литература

Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С. Золотоконцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). – Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2008. – 304 с.

Кравченко Т.А., Нигматулина Е.Н. Экспериментальное исследование форм нахождения Au и Ag в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава // Новые данные о минералах. 2009. № 44. С. 56-65.

Лодейщиков В.В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. – М.: Недра, 1968. – 203 с.

Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В. Образование сульфидов золота и серебра в системе Au-Ag-S // Геология и геофизика. 2011. №4. С. 568-576.

Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В. Сульфидные и самородные формы золота серебра в системе Fe-Au-Ag-S (экспериментальные данные) // Геология и геофизика. 2012. Т.53. №4. С. 321-329.

Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Золото и серебро в месторождениях Норильского района // Мат-лы Всерос. Симп. «Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов». М. 2002. С. 326-330.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Направленная кристаллизация расплава состава CuFeS₂ с микропримесями благородных металлов // Теория, история, философия и практика минералогии: Мат-лы IV Международного минералогического семинара, Сыктывкар, 17-20 мая 2006 г., Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 287-288.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Кох К.А., Кочерешко П.Г. Исследование фрагмента диаграммы плавкости системы Cu-Fe-S-(Au) в области первичной кристаллизации MSS и ISS // XVI Росс. Совещ. по эксперимент. минералогии. Тез. Докл. Черноголовка, 2010. С.114-115.

Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Золото и серебро в Pt-Cu-Ni и Pt рудах Норильского района, распределение и формы нахождения // Мат-лы Всерос. конф. «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». 2010, М.: ИГЕМ РАН, т. II. С. 212-214.

Спиридонов Э.М. Минералы ряда золото-серебро магматогенных норильских сульфидных руд // там же. С. 229-232.

Таусон В.Л., Миронов А.Г., Смагунов Н.В. и др. Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований // Геология и геофизика. 1996. Т.37. №3. С. 3-14.

Таусон Л.В. Магматизм и рудообразование. – М.: Наука, 1979. – 36 с.

Чантурия В.А. Прогрессивные технологии обогащения руд комплексных месторождений благородных металлов // Геология рудных месторождений. 2003, Т.45. № 4. С.321-328.

Barnes S.-J., Cox R.A. and Zientek M.L. Platinum-group element, gold, silver and base Metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia // *Contrib. Mineral Petrol.* 2006. V.152. P.187-200.

Castor S.B., Sjoberg J.J. Uytendogaardtite, Ag_3AuS_2 , in the Bullford mining district, Nevada // *Can. Miner.* 1993. V.31. P.89-98.

Cook N.J., Chryssoulis S.L. Concentrations of 'Invisible Gold' in the Common Sulfides // *Can. Miner.* 1990. V.28. P. 1-16.

Czamanske G.K., Kunilov V.E., Zientek M.L. et al. A proton-microprobe study of magmatic sulfide ores from the Noril'sk-Talnakh district, Siberia // *Can. Miner.* 1992. V.30. P. 249-287.

Ebel D.S., Naldrett A.J. Fractional crystallization of sulfide ore liquids at high temperature // *Econ. Geol.* 1996. V.91. P. 607-621.

Fleet M.E., Chryssoulis S.L., Stone W.E. and Weisener C.G. Partitioning of Platinum-Group Elements and Au in the Fe-Ni-Cu-S System - Experiments on the Fractional Crystallization of Sulfide Melt // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 1993. V.115(1). P. 36-44.

Mungall J.E., Andrews D.R.A., Cabri L.J., Sylvester P.J., Tubrett M. Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V.69. P. 4349-4360.

Simon G., Kesler S.E., Essene E.J. and Chryssoulis S.L. Gold in porphyry copper deposits; experimental determination of the distribution of gold in the Cu-Fe-S system at 400 to 700°C // *Econ. Geol. and the Bull. of the Soc. of Econ. Geologists.* 2000. V. 95(2). P. 259-270.

СВОДНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ПЕТРОХИМИЧЕСКИХ ЛИТОТИПОВ КРИВОРОЖСКО-КРЕМЕНЧУГСКОЙ СТРУКТУРНО-ФАЦИАЛЬНОЙ ЗОНЫ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Покалюк В.В.

*Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, г. Киев,
e-mail: pvskan@ukr.net*

Систематизация и типизация накопленной к настоящему времени геохимической и петрохимической информации по разнообразным геологическим комплексам особенно актуальны сейчас в связи с высокой стоимостью аналитических работ по определению химического состава пород и минералов. В современных условиях количество отбираемых и анализируемых проб как научно-исследовательскими, так и производственными геологическими организациями на Украине резко сократилось по сравнению с периодом 1980-х и даже 90-х годов. Поэтому уже имеющиеся разрозненные в опубликованных и фондовых источниках геохимические и петрохимические материалы представляют особую ценность. Наряду с этим, в нынешних условиях с появлением мощных статистических пакетов программ для ПЭВМ, в особенности программ факторного и кластерного анализов с обширными средствами визуализации результатов, появилась возможность быстро и эффективно на качественно новом уровне проводить петрогеохимическую систематизацию и типизацию различных ассоциаций горных пород для решения самых разнообразных геологических задач. Эти методы дают необходимую основу для качественного и количественного определения петрохимических литотипов, которые используются в дальнейших петрогенетических исследованиях.

Петрохимическая систематизация вулканогенных и осадочно-вулканогенных пород весьма актуальна при изучении осадочного и осадочно-вулканогенного литогенеза в его наиболее общих аспектах и, в частности, при решении многих проблемных вопросов геологии древних метаосадочных и метаосадочно-вулканогенных комплексов докембрия. Основные направления, решаемые при этом, таковы: 1 – изучение вещественного состава и

типизация по петрохимическим параметрам пород и породных ассоциаций; 2 – палеотектонические, палеофациальные, палеоклиматические реконструкции на петрохимической основе; 3 – корреляции процессов седиментогенеза, вулканизма и магматизма по петрохимическим критериям; 4 – металлоносность и перспективная оценка на различные виды полезных ископаемых; 5 – отдельные вопросы петрологии (петрохимическое моделирование генерации и дифференциации магм, эволюция осадочных серий и проч.). Весьма актуальна проблема петрохимической систематизации пород песчано-глинистого ряда для метаморфизованных кластолитов докембрия и сравнения их с неметаморфизованными эквивалентами. Это связано с совершенствованием петрохимических классификаций для целей палеофациальных и палеоклиматических реконструкций, что, в свою очередь, непосредственно имеет важное значение при прогнозировании ряда ценных полезных ископаемых. Начальную основу петрохимической и геохимической типизации, на наш взгляд, должна составлять горная порода на уровне отдельной литофации (к примеру для осадочных пород – песчаники русловые, пойменные, литоральные и пр.; для вулканитов – лавы, туфы, туффиты, силы и пр.). Такой подход позволяет максимально приблизиться к пониманию и отражению реальных геологических процессов.

Основной нашей задачей являлось определение основных петрохимических литотипов внутри конкретных свит стратифицированных раннедокембрийских комплексов Криворожско-Кременчугской зоны Украинского щита в общей совокупности метаосадочных и метавулканогенных пород, их количественных соотношений и взаимосвязей и на этой основе получение выводов литолого-фациального, формационного, корреляционного и палеогеотектонического характера. При этом проводилось сравнительное изучение вариаций химических составов как отдельных литотипов, так и их естественных парагенетических ассоциаций (формаций).

Была проведена систематизация и типизация обширного банка данных по породам и породным парагенезисам Криворожско-Кременчугской структурно-фациальной зоны Украинского щита (ККСФЗ) методами многомерной статистики с использованием факторного и кластерного анализов; составлен сводный перечень петрохимических литотипов метаморфических пород ККСФЗ, включающий объекты разных последовательных иерархических уровней – от сложных породных комплексов, свит, формаций, горизонтов до отдельных литофаций и литотипов. Важное место было уделено изучению количественных соотношений петрохимических литотипов и их взаимосвязей. Такой степени детальности системные петрохимические исследования были проведены в отношении плагиогранитоидных комплексов фундамента ККСФЗ, метاپород латовского горизонта (свиты), новокриворожской, скелеватской, саксаганской, гданцевской и глееватской свит ККСФЗ, а также талькового горизонта и горизонтов предлатовского и предскелеватского метазювита на плагиогранитах фундамента и метавулканитах новокриворожской свиты [Кулиш и др. 2007, 2008, 2009; Покалюк, Кулиш, 2004]. Выделенные петрохимические литотипы проинтерпретированы с точки зрения литологии, фациальных и тектонических условий накопления. Совместный анализ значений различных модулей с использованием данных о средних составах петрохимических литотипов (кластеров) основных стратиграфических подразделений позволил оценить петрохимическую эволюцию вулканизма и седиментогенеза в течение всей раннедокембрийской истории ККСФЗ.

Петрологическая характеристика метаосадочных и метавулканогенных и комплексов ККСФЗ опирается на банк собранной и использованной петрохимической информации, включающей 1244 полных химических силикатных анализов. Распределение анализов по стратиграфическим и структурно-вещественным подразделениям отражено в таблице.

Распределение химических анализов и петрохимических литотипов
по стратонам и комплексам ККСФЗ

Стратоны и комплексы ККСФЗ	Количество химических анализов	Количество элементарных эталонных петрохимических литотипов
Гранитоиды обрамления ККСФЗ	223	15
Предлатовско-предновокриворожский остаточный метаэлювий на плагиогранитоидах фундамента (мезоархей)	15	3
Латовский горизонт (свита) (мезоархей)	44	5
Новокриворожская свита (мезоархей)	261	32
Предскелеватский остаточный метаэлювий на вулканитах новокриворожской свиты (рубеж между археем и протерозоем)	17	3
Скелеватская свита (палеопротерозой)	102	14
Тальковый горизонт (палеопротерозой)	50	8
Саксаганская свита (палеопротерозой)	214	12
Гданцевская свита (палеопротерозой)	126	30
Глееватская свита (палеопротерозой)	192	15
	Всего – 1244	Всего – 137

Проведенная типизация и систематизация обширного банка петрогеохимических данных на основе методов многомерной статистики с составлением сводного перечня эталонных петрохимических литотипов способствует совершенствованию общей систематики метаморфических пород ККСФЗ, что актуально для практической геологии при проведении геолого-съёмочных, поисково-разведочных работ, решении вопросов корреляции метаморфизованных стратифицированных комплексов. Это позволяет также на качественно новом уровне решать вопросы эволюции осадочных и вулканических процессов, палеофациальных, палеотектонических и палеоклиматических реконструкций в раннем докембрии, что имеет большое значение для уточнения и конкретизации прогноза и поисков ряда ценных полезных ископаемых.

Литература

Кулиш Е.А., Покалюк В.В., Яценко В.Г. Петрохимия раннепротерозойских метакластолитов нижней свиты Кривбасса в связи с условиями их седиментации. – Киев: Логос, 2007. – 76 с.

Кулиш Е.А., Покалюк В.В., Яценко В.Г., Великанова О.Ю. Вулканизм и седиментогенез зеленокаменного этапа раннедокембрийской истории Кривбасса. – Киев: Салютис, 2008. – 146 с.

Кулиш Е.А., Покалюк В.В., Яценко В.Г. Петрохимия талькового горизонта криворожской серии // Минералогический журн. 2009. Т.31. №3. С. 39-54.

Покалюк В.В., Кулиш Е.А. Геология и литогенез досаксаганских метаморфических комплексов Криворожского железорудного бассейна. – Киев: ЛОГОС, 2004. – 245 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЗОЛОТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ФЛЮИДА С ПОРОДАМИ ОСНОВНОГО И КИСЛОГО СОСТАВА

Прокофьев¹ В.Ю., Акинфиев¹ Н.Н., Зорина² Л.Д., Прокофьева¹ А.В.

¹*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, e-mail: vpr@igem.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: irazor@rambler.ru*

Оценка влияния вмещающих пород на процесс рудоотложения является трудной задачей, поскольку этот эффект при изучении природных месторождений трудно вычленивать из многих факторов гидротермального процесса, влияющих на процесс рудоотложения. Термодинамическое моделирование в многокомпонентной системе с изменением отдельных параметров может дать ключ к пониманию границ и механизмов влияния на рудоотложение состава окружающих пород. Нами выбран для моделирования процесс образования золотых руд в среде контрастных по составу магматических пород: габброидов и гранитоидов. В качестве модельного объекта выбрано Дарасунское рудное поле, хорошо изученное во многих отношениях. Надо отметить, что имеется достаточно большое количество других месторождений золота, локализованных в магматических породах.

Дарасунское поле приурочено к блоку магматических пород палеозойского возраста и включает в себя три месторождения: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. Руды месторождений Теремкинское и Талатуй полностью локализованы в основных породах, в то время, как наиболее крупное месторождение рудного поля – Дарасун, находится наполовину в породах основного состава, а наполовину – в породах кислого состава.

В серии работ было показано [Прокофьев и др., 2008, 2010; Prokofiev et al., 2009; 2010 и др.], что месторождения золота Дарасунского рудного поля представляют собой фрагменты единой флюидно-магматической рудообразующей системы, расположенные на разном расстоянии от магматического очага и различающиеся минеральным составом руд, физико-химическими параметрами рудоотложения и составом рудообразующего флюида.

Выбор состава модельного золотоносного магматического флюида основывался и на данных изучения состава флюидных включений в кварце высокотемпературных руд месторождения Талатуй [Prokofiev et al., 2010], которые наиболее близки по составу к начальному магматогенному флюиду. Окисленная и восстановленная формы серы во флюиде были взяты в концентрациях, совпадающих с оценками этих соединений в магматогенном флюиде эпитермально-порфировых систем, которые приведены в статье [Heinrich, 2005]. В качестве состава модельных пород выбраны средние составы габброидов кручининского комплекса и гранитоидов крестовского комплекса, которые являются рудовмещающими для золотых руд района.

Термодинамическая модель основана на рассмотрении равновесий в 15-ти компонентной системе: Na–K–Ca–Mg–Al–Fe–Cu–Ag–Au–Si–C–S–Cl–O–H. Расчёты проводились с помощью программного комплекса HCN (версия 4.4) [Шваров, 2008], предназначенного для исследования равновесий в мультисистемах. К программе был подключена расширенная база термодинамических данных компонентов *DPRONS98* [Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997; Bastrakov et al., 2004]. Для описания поведения Au-, Ag- и Cu-содержащих компонентов гидротермального флюида использовалась сводка [Акинфиев, Зотов, 2001]. Коэффициенты активности компонентов раствора рассчитывались по уравнению Дебая-Хюккеля во втором приближении [Helgeson et al., 1981].

Моделирование проводилось методом проточного политермического ступенчатого реактора [Гричук, 2000 и др.], на каждой ступени которого достигается частичное равновесие раствора с породой. Параметром этого частичного равновесия в данной работе является отношение массы раствора W , прореагировавшего с массой свежей породы R .

Состав раствора, поступающий в очередной «реактор», представляет собой раствор, пришедший в термодинамическое равновесие с породой на предыдущем шаге.

Изучено взаимодействие гидротермального золотоносного флюида магматического происхождения с магматическими породами составов, соответствующих габбро и гранодиориту. Это взаимодействие моделировалось путем изменения соотношения вода/порода ($\lg W/R$) при температуре 450°C и давлении 1 кбар. Расчетные равновесные минеральные ассоциации (кварц, пирит, халькопирит, самородное золото), соответствующие наблюдаемым в природе, отвечают значениям логарифма отношения вода/порода (т.е. $\lg W/R$) = 2.4 ... 0.8. Именно при этих параметрах проводилось дальнейшее геохимическое моделирование при снижении температуры.

Термодинамическое моделирование показало разный характер изменения растворимости золота уже на первом этапе – при взаимодействии золотоносного гидротермального магматогенного флюида (т.е. изменении параметра $\lg W/R$) с породами основного и кислого составов при температуре 450°C .

При взаимодействии золотоносного гидротермального магматогенного флюида с породами основного состава наблюдается монотонное уменьшение концентрации золота в растворе, сопровождающееся изменением рН и летучести кислорода в растворе (рис. 1). По породам основного состава развиваются калишпатизация и пропилитизация, действительно наблюдающиеся на месторождениях района. Осаждение самородного золота начинается в конце стадии калишпатизации и продолжается при образовании более поздних пропилитов с флогопитом, что также соответствует ситуации на модельном месторождении Талатуй.

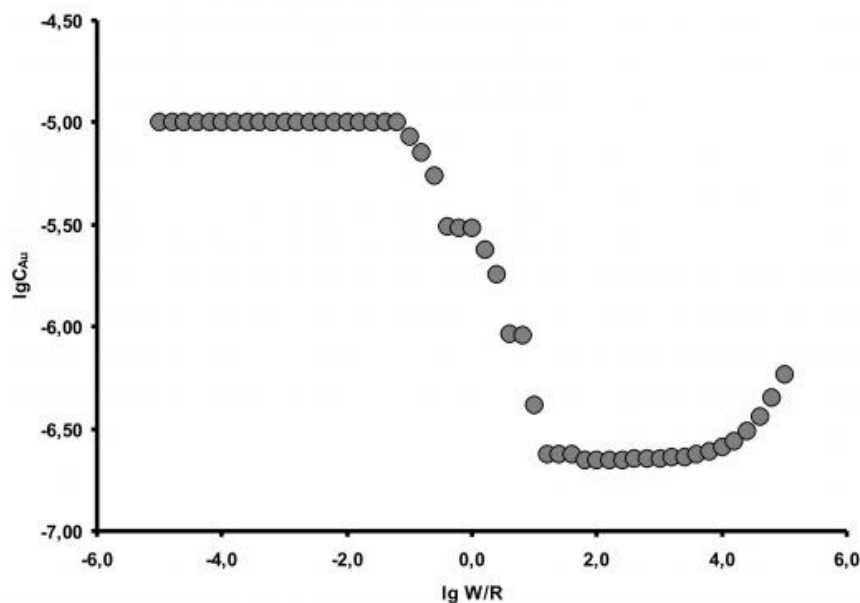


Рис. 1. Изменение растворимости золота в модельном растворе в зависимости от соотношения вода/порода ($\lg W/R$) при взаимодействии с габброидами.

При взаимодействии золотоносного гидротермального магматогенного флюида с кислыми породами наблюдается минимум растворимости золота (рис. 2), свидетельствующий о существовании оптимального диапазона отношений вода/порода для осаждения золота из раствора при его взаимодействии с породами. Причем, в случае избытка воды в модельной системе образуется минеральная ассоциация кварц-серицит-пирит (березиты), характерная для околорудных метасоматитов на многих месторождениях золота, локализованных в гранитоидах. При недостатке воды в модельной системе появляются гранат и диопсид вместе с кальцитом, т. е. образуются породы, аналогичные скарнам, часто встречающимся на порфировых месторождениях с золотом.

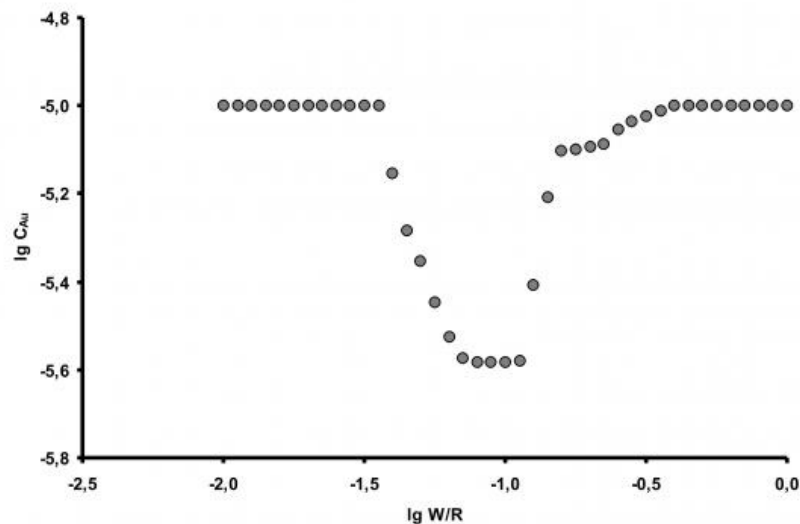


Рис. 2. Изменение растворимости золота в модельном растворе в зависимости от соотношения вода/порода ($\lg W/R$) при взаимодействии с гранитоидами.

Моделирование дальнейшего процесса взаимодействия раствора с породами, сопровождаемое уменьшением температуры, показало ступенчатый характер рудообразующего процесса с образованием двух генераций золота, что хорошо согласуется с данными минералогических исследований золотых руд месторождений Дарасунского рудного поля.

Проведенное моделирование подтвердило наличие взаимосвязи между образованием промышленных скоплений золота в породах кислого состава и возникновением оптимальных гидродинамических условий в области рудоотложения, которые могут быть выражены соотношением вода/порода.

Исследования выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 12-05-01083-а и № 11-05-12070фи-м) и проекта Международной геологической корреляции Юнеско IGCP 540.

Литература

Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание хлоридных, гидросульфидных и гидроксокомплексов Ag(I), Cu(I) и Au(I) в диапазоне температур 25-500°C и давлений 1-2000 бар // *Геохимия*. 2001. № 10. С. 1-17.

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. – М.: Научный мир, 2000. – 304 с.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Винокуров С.Ф., Зорина Л.Д., Чернова А.Д., Кряжев С.Г., Краснов А.Н., Горбачева С.А. Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил // *Геология рудных месторождений*. 2010. № 2. С. 91-125.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Зорина Л.Д., Гарофало П., Гричук Д.В., Селектор С.Л. Флюидный режим Дарасунской рудообразующей системы на разных уровнях глубинности // *Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS*. М.: ИГЕМ РАН, 2008. Том. 2. С. 108-112.

Шваров Ю.С. HCH: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // *Геохимия*. 2008. № 8. С. 834-839.

Bastrakov E., Shvarov Y., Girvan S., Cleverley J., Wyborn L. FreeGs: web-enabled thermodynamic database for modeling of geochemical processes // *Dynamic Earth: Past, present and future: Abstracts of the 17th Australian geol. Convention*. Hobart (Tasmania), 2004. № 73. P. 52.

Heinrich C.A. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study // *Mineralium Deposita*. 2005. № 39. P. 864-889.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal and standard and relative molal properties to 600 C and 5 kb // *Amer. J. Sci.* 1981. V. 281. P. 1249-1516.

Prokofiev V.Y., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Baksheev I.A., Grichuk D.V., Krasnov A.N., Selector S.L. Vertical mineralogical-geochemical zoning of Mesozoic Transbaikalia fluid-magmatic gold systems // *Large igneous Provinces of Asia, Mantle Plumes and Metallogeny. Abstracts of the international symposium. Novosibirsk, 2009.* P. 251-254.

Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selektor S.L. Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia // *Economic Geology*. 2010. V. 105. №2. P. 395-416.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. № 5. P. 907-950.

Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P.1359-1412.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМЫ «СОЛЕННЫЕ ВОДЫ-ДОННЫЕ ОСАДКИ» В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА

Пшеникова Н.А., Бычинский В.А.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: pshennikova@jgc.irk.ru*

Наилучший путь к пониманию эволюции озер – это междисциплинарный подход к их изучению. Солёные озера подобны океанам, только меньших размеров, что делает их более уязвимыми к внешним воздействиям, включая климатические изменения. Но это, в свою очередь, играет положительную роль в их изучении. За непродолжительный период существования озер можно наблюдать всю историю развития озера, самые разнообразные процессы, изменяющие и состав озерных вод, и состав донных осадков.

Озера существуют неравномерно. Особенно много встречаются в северной части, к югу – реже. Встречаются озера на любых высотах, бывают любых размеров. Объектом наших исследований являются озера Баргузинской впадины. Баргузинская впадина отделена от Байкальской котловины Баргузинским хребтом, с юго-востока – Икатским хребтом, на юго-западе – Шаманским, а на северо-востоке – соединением Баргузинского, Икатского, Северо- и Южно-Муйского хребтов, расположена в республике Бурятия между 53°27' и 54°52' с.ш., 109°41' и 111°00' в.д. Впадина входит в бассейн реки Баргузин. На ее территории насчитывается более 1000 озер. Озера Баргузинской долины отличаются довольно большим разнообразием по химическому составу воды – пресные, содовые и солёные [Замана, 1979; 1988].

Основная задача данной работы – определить с помощью физико-химической модели, как влияют сезонные периоды (зима-лето) на изменение состава вод и минералогии донных отложений солёных озер Баргузинской впадины на примере озера Большое Алгинское [Исаев, 2006; Обожин и др., 1984; Склярова, 2004]. Расчет равновесного состава вод и донных отложений солёных озер выполнен с помощью программного комплекса «Селектор» [Карпов и др., 2001]. Результаты термодинамического моделирования гидрогеохимических

процессов позволят дать корректное объяснение эволюции озер Баргузинской долины, что и является научной задачей нашей работы.

Для решения поставленной задачи сформирована динамическая модель, представленная тремя взаимодействующими системами – резервуарами (рис. 1).

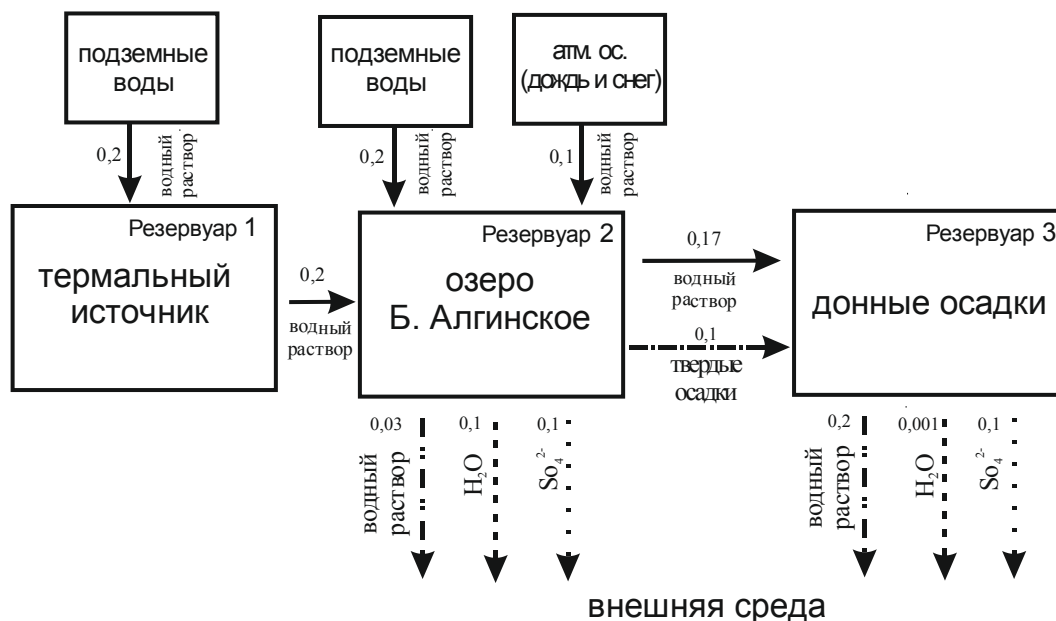


Рис. 1. Блок-схема физико-химической модели «подземные воды – соленые озера» (цифрами показана массовая доля фазы)

Первый резервуар – это источник подземных вод, питающий второй резервуар – озеро Большое Алгинское. Из второго резервуара озерные воды, поступают в третий резервуар – донные отложения, насыщенные поровыми водами.

В первый резервуар на каждом этапе времени из внешней среды поступает заданное количество подземных вод. Количество поступающей воды определяется величиной стока во второй резервуар для того, чтобы общая масса и химический состав первого резервуара на всех этапах моделирования оставались постоянными. Во второй резервуар, дополнительно к растворам термального источника (первого резервуара), поступают подземные воды и атмосферные осадки. Количество атмосферных осадков определялось на основе региональных метеорологических данных. А количество подземных вод задано так, чтобы компенсировать сток в третий резервуар и испарение. Из второго резервуара во внешнюю среду, согласно сезонно-климатическим условиям, выносятся заданные количества растворенных веществ, H_2O в виде пара, сульфатов в виде растворенного SO_4^{2-} и минеральных фаз в виде твердого осадка. В третий резервуар поступают озерные воды из второго резервуара, которые частично захораниваются в донных отложениях, а частично поступают в подземные воды, что соответствует гидрогеологическим условиям.

С помощью этого приема имитируются процессы испарения и вымораживания. Температурный режим второго и третьего резервуаров отражает климатические условия региона: зима $0^{\circ}C$, лето $12^{\circ}C$.

В настоящей модели подвижные фазы разделены на 4 группы: 1 группа представлена водным раствором, 2 группа – твердыми фазами, 3 группа – компонентом H_2O (растворитель), 4 – ионом SO_4^{2-} . Модель максимально приближена к природным условиям, характерным для аридного климата Баргузинской впадины. Химический состав модели представлен следующими компонентами: Al–Ar–C–Ca–Cl–F–Fe–K–Mg–Mn–N–Na–P–S–Si–H–O, которые с необходимой полнотой отражают химический состав озерных и подземных вод Баргузинской впадины. Общее число вероятных компонентов, включенных в модель – 318, из них – 123 водных, 18 газов и 177 твердых фаз.

Число сезонов зима-лето, под которыми в модели мы понимаем циклы, определялось по достижению в резервуарах неизменного состояния, по которому можно определить направление гидрогеохимической эволюции исследуемого объекта. Например, каким образом будут накапливаться в донных отложениях минеральные фазы, маркирующие зимние и летние периоды.

Предварительный анализ результатов показывает, что в накоплении аутигенных минералов в донных отложениях соленых озер Баргузинской впадины существуют сезонные отличия. Главной причиной отличий являются особенности криогенной эвапоритизации. В условиях резкоконтинентального климата процесс испарения может преобладать над поступлением подземных и термальных вод, основным источником озерных вод как в летнее, так и в зимнее время.

Минеральный состав донных отложений, накапливаемых в летнее и зимнее время, отличается. В зимний период вследствие образования льда, минерализация раствора возрастает. Однако рассчитанная минерализация равновесного со льдом раствора оказывается ниже природной. Наряду с вымораживанием продолжается процесс испарения льда. Поэтому в модели из озерных вод удаляется как водный раствор в целом, так и отдельно компонент H_2O . Сезонное изменение минерализации озерных вод связано с тем, что в летний период образуются флюорапатит, флюорит, аморфный кремнезем, а в зимний – гипс, мирабилит, шенит. Образование отличных минеральных ассоциаций, отвечающих зимним и летним условиям, происходит главным образом за счет того, что в подземных водах, взаимодействующих с озерными водами, при различных температурах растворимость таких компонентов, как Ca, Na, F, S, C существенно изменяется. В зимний период минерализация водного раствора становится равновесной (неизменной) за меньшее число циклов обмена веществом между резервуарами, чем в летний.

Литература

Замана Л.В. Формирование озер и болот Баргузинской впадины. – В кн.: История озер в СССР. Ч. 2 (материалы к 5-му Всесоюзному симпозиуму). Иркутск, 1979. – С. 116-119.

Замана Л.В. Мерзлотно-гидрогеологические и мелиоративные условия Баргузинской впадины. Новосибирск: Наука, 1988. – 126 с.

Исаев В.П. Природные газы Баргузинской впадины. – Иркутск: Иркутский ун-т, 2006. – 220 с.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Кулик Д.А. и др. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. Т. 42, №11. С. 1207-1219.

Обожин В.Н., Богданов В.Т., Кликунова О.Ф. Гидрохимия рек и озер Бурятии. – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 81-92.

Склярова О.А. Геохимия и генезис озер Приольхонья (Западное Прибайкалье) // Дисс. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 2004. – 121 с.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИРИТА СОВРЕМЕННЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

Рычагов¹ С.Н., Давлетбаев¹ Р.Г., Щегольков² Ю.В.

¹*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, e-mail: rychn@kscnet.ru, rawil@bk.ru*

²*ЦНИГРИ Роснедра Минприроды России, г. Москва, e-mail: schegolkov@inbox.ru*

Широко известно, что пирит является одним из основных рудных минералов эпи- и мезотермальных Au-Ag-полиметаллических и др. месторождений. Свойства пирита, образующегося в современных гидротермальных и гидротермально-магматических системах областей четвертичного вулканизма, как минерала-концентратора рудных элементов менее изучены [Зотов и др., 1972; Рычагов и др., 1998; Современное..., 1992]. Авторы настоящего сообщения обратили особое внимание на эту проблему в связи с детальным исследованием в последние годы гидротермальных глин зоны гипергенеза геотермальных аномалий (термоаномалий, термальных полей) [Рычагов и др., 2008]. Послойное опробование толщи гидротермальных глин, перекрывающих зоны восходящего потока газо-гидротермальных флюидов, показало, что эта толща является сложным комплексным геохимическим барьером благородных, цветных, черных, щелочных и др. металлов [Рычагов и др., 2010]. Пирит является одним из минералов, активно формирующихся во всей толще глин или в приповерхностном горизонте «синих глин» (насыщенных пиритом). Прежде всего, с этим горизонтом и с пиритом связывают повышенные концентрации Au, Ag, As, В, Hg, редких щелочных и редкоземельных элементов на субаквальных (сульфидных [Пампура, 1985]) геохимических барьерах на термальных полях [Структура..., 1993]. При этом изучение состава и структуры кристаллов пирита на микрозонде «Camebax» и другими методами не выявило соответствующих высоких концентраций золота, серебра и др. элементов внутри зерен минерала. Это обстоятельство и исследования В.Л. Таусона с коллегами, проводимыми на примере синтезированных в гидротермальных условиях пирита и пирротина [Таусон и др., 2006], стимулировало изучение сорбционных свойств поверхности зерен пирита геотермальных систем [Рычагов, Щегольков, 2011].

Состав поверхности зерен пирита, образованного в толще гидротермальных глин Нижне- и Верхне-Кошелевской термоаномалий и термальных полей Паужетского геотермального месторождения (Южная Камчатка), изучен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) в ФГУП ЦНИГРИ. Монофракции кристаллов пирита размером 0.1-0.63 мм монтировали на углеродистую электропроводящую двустороннюю клейкую ленту и затем вводили в аналитическую камеру. РФЭ-спектрами охарактеризованы выборки зерен (от 500 до 700 штук) монофракций пирита, выделенных из различных частей разреза толщи гидротермальных глин. Оже-спектры сняты с поверхности единичных кристаллов пирита, в отдельных случаях с использованием травления образцов аргоновой плазмой при энергии ионного пучка 2 кэВ и токе эмиссии 20 мА.

Методы РФЭС и ЭОС обладают высокой локальностью по глубине (0.5-5 нм, в зависимости от условий съемки спектров) и позволяют анализировать химический состав микро- и нанослоев на поверхности образцов. Характерной особенностью зерен пирита является наличие в их поверхностных слоях высоких концентраций азота, титана и кремния (прежде всего, для Нижне-Кошелевской термоаномалии). Данные РФЭС свидетельствуют о том, что Ti и N химически не связаны между собой, а представляют различные соединения на поверхности зерен пирита. Ti находится в форме диоксида (TiO₂), N – в восстановленной форме (N–H и C–N связи), Si может находиться в силикатной форме, либо в виде аморфного кремнезема. Оже-спектры показывают резкое снижение интенсивности пика Si (до фоновых значений) и уменьшение пика при 387 эВ в области наложения линий Ti и N в процессе ионного травления поверхности зерен пирита в течение 40 минут. Это возможно в случае одновременного (согласованного) уменьшения

концентраций Si и одного из двух вышеуказанных элементов. Таким элементом является титан. Si и Ti – это родственные (литофильные) элементы, окисленное состояние Ti более соответствует оксидно-силикатному слою, чем восстановленный азот. Для титана характерно образование малорастворимых гидратов состава $n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В связи с этим происходит соосаждение титана вместе с кремнием. Но азот в восстановленной форме (например, связанный в аммиаке, который характерен для парогидротерм Нижне-Кошелевского геотермального месторождения) не образует химических соединений с SiO_2 . Исходя из времени травления и средней скорости распыления силикатов и кремнезема ($1.5 \text{ \AA}/\text{сек}$), мощность оксидно-силикатного слоя не превышает первые сотни нанометров [Рычагов, Щегольков, 2011]. Очевидно, что Ti и Si входят в одну минеральную фазу пленочного типа, выделившуюся на поверхности зерен пирита.

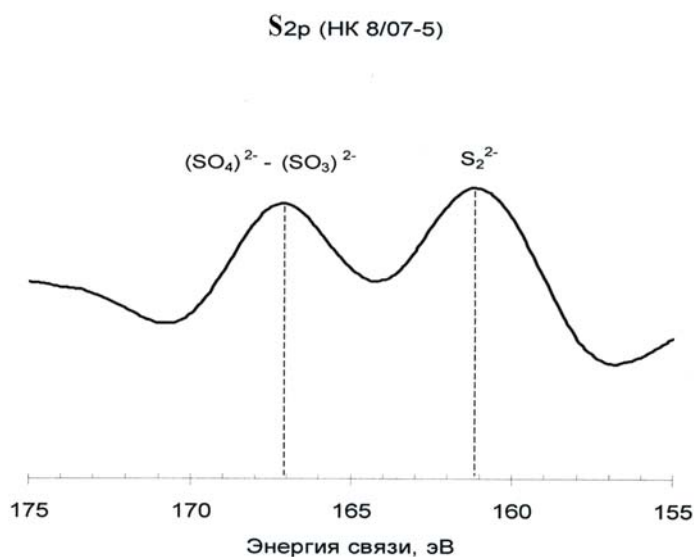
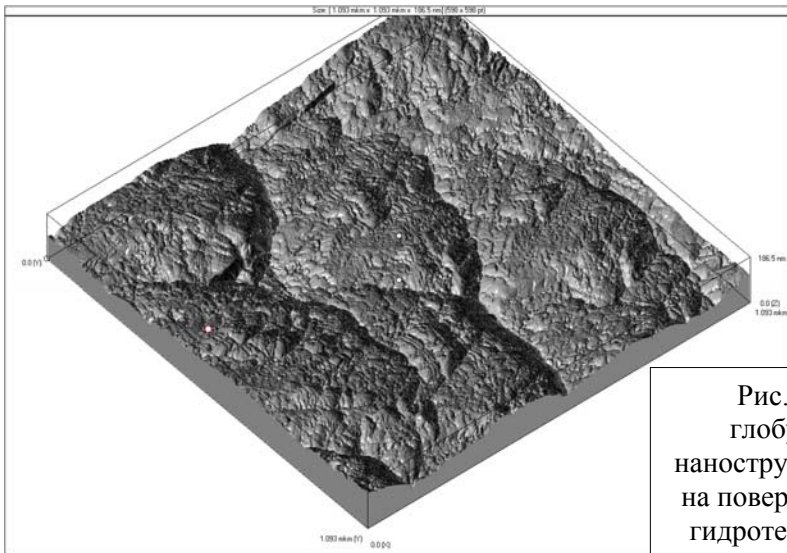


Рис. 1. S_{2p} фотоэлектронные спектры, демонстрирующие химическое состояние серы на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии (разрез НК-8/07, слой 5).

S_{2p} фотоэлектронные спектры всех проанализированных проб монофракций пирита характеризуются двумя пиками в интервалах E_{св} 167-168 эВ и 160.5-161.5 эВ. Первый отвечает промежуточному состоянию серы между сульфатом и сульфитом. Второй пик характеризуется большой полушириной, что может указывать на присутствие двух форм серы: моносulfидной и, вероятно, дисulfидной (рис. 1). Ранее В.Л. Таусоном с коллегами обнаружена сера в дисulfидной, моносulfидной и (реже) полиsulfидной формах на естественной поверхности синтезированного и природного пирита, а также показано присутствие пирротиноподобной неавтономной фазы [Таусон и др., 2008]. Последняя характерна для более высокотемпературных и более глубинных (мезо-

термальных) рудных месторождений [Таусон и др., 2009]. По-видимому, и для пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии, образующейся под влиянием глубинного флюида, можно предполагать присутствие пирротиноподобной фазы в тончайшей минеральной пленке на поверхности зерен пирита, что согласуется и с наличием в составе пленки восстановленного азота.

В Fe_{2p} спектрах также отмечаются два пика в интервалах E_{св} 707.5-709 эВ и 711-712.5 эВ, что с учетом вышеприведенных данных по химическому состоянию серы интерпретируется как результат присутствия тиосульфата Fe на поверхности зерен пирита. Как правило, на окисленной поверхности пиритов преобладают окси-сульфатные (E_{св} S_{2p} = 168-170 эВ) соединения железа, а количество сульфид-ионов (E_{св} S_{2p} = 160-162 эВ) является незначительным. Вероятно, тиосульфат-ион появляется в результате «мягкого» окисления пирита гидросульфит-ионом (HSO_3^-), аналогично может окисляться пирротин (FeS). В более жестких условиях (окисление растворенным в воде кислородом) окисление происходит до сульфатов [Бусев, Симонова, 1975]. Стабильность тиосульфат-ионов может быть обеспечена за счет восстановительного потенциала среды. О восстановительных свойствах флюидов Нижне-Кошелевской термоаномалии свидетельствует, как было показано выше, неокисленная форма азота, зафиксированная на поверхности зерен пирита под титансодержащим оксидно-силикатным слоем. Для пирита, выделенного из гидротермальных глин Верхне-Кошелевской термоаномалии, отмечаются только следы титана на поверхности зерен. В целом, физико-химическая обстановка в зоне гипергенеза



этой геологической структуры отличается влиянием кислых магматических газов, что связано с расположением вблизи дневной поверхности и вокруг Верхне-Кошелевской термоаномалии диоритов и более кислых субвулканических тел, как источников тепла и насыщенных

Рис. 2. Колломорфные почковидные, глобулярные, слоистые и др. микро- и наноструктуры минеральных новообразований на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии (разрез НК-11/06ШХ, слой 2). Размеры сканированной поверхности по осям: X – 1.093 мкм, Y – 1.093 мкм, Z – 186.5 нм.

газом растворов.

Изучение пирита посредством сканирующего мультимикроскопа «СММ-2000-15» в туннельном режиме показало, что выделенные минеральные пленки имеют колломорфную почковидную, почковидную псевдоглобулярную и т.п. микро- и наноструктуры (рис. 2). При большем увеличении отчетливо виден колломорфный характер поверхности и высокая степень упорядоченности структуры (рис.

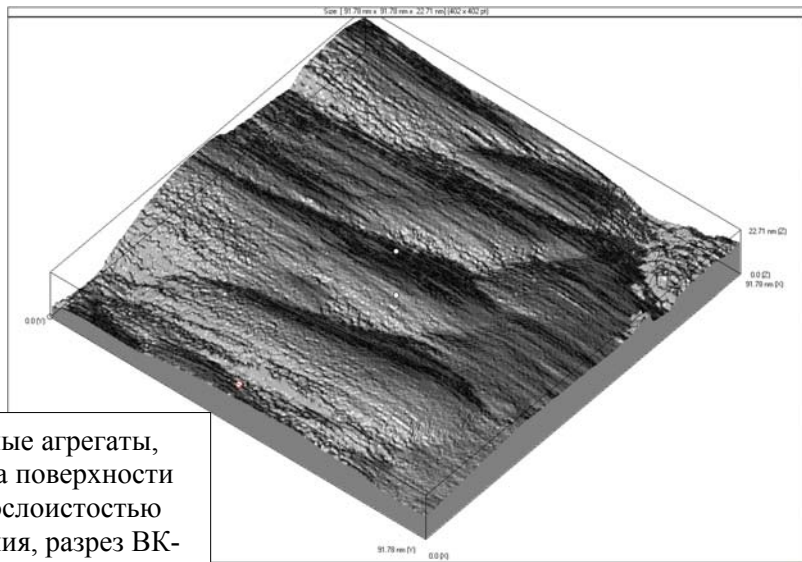
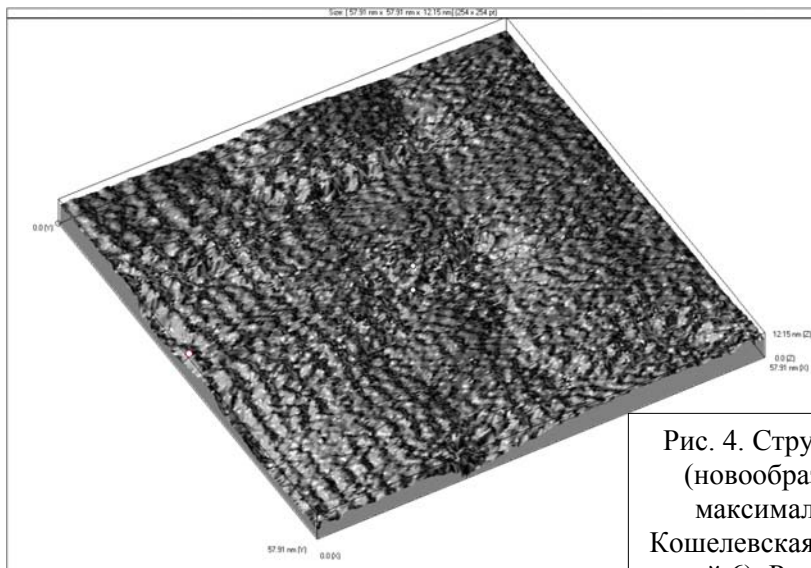


Рис. 3. Колломорфные почковидные агрегаты, слагающие минеральные пленки на поверхности зерен пирита, с внутренней микрослоистостью (Верхне-Кошелевская термоаномалия, разрез ВК-1/09, слой 1). Размеры сканированной поверхности по осям: X – 91.78 нм, Y – 91.78 нм, Z – 22.71 нм.

3). В геотермальных условиях такие структуры, по-видимому, формируются

при образовании современных минеральных осадков из гидротерм, в состав которых входят малорастворимые соединения ряда катионов в коллоидном состоянии [Лебедев, 1975]. Сканирование с максимально возможным разрешением выявляет, вероятно, молекулярную структуру поверхности кристаллов пирита или структуру поверхности минеральной пленки (рис. 4): размер минимальных фрагментов структуры не превышает 1.5 нм. Отдельные разрезы гидротермальных глин содержат скопления пиритовых (пирит-марказитовых) глобулей. В составе минеральных пленок на поверхности глобулей, помимо отмеченных выше химических элементов, установлены Cu, P, Mo, K. Глобули также характеризуются разнообразной структурой поверхности.

Таким образом, на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин геотермальных аномалий (полей), образуется минеральная пленка толщиной от нескольких нм, или меньше, до сотен нм, имеющая слоистую структуру и разный химический состав слоев. Для геотермальных систем, характеризующихся влиянием восходящего глубинного восстановленного флюида (Нижне-Кошелевская), верхний слой минеральной пленки на кристаллах пирита представлен титансодержащей оксидно-силикатной фазой, нижний – тиосульфатными комплексами железа с восстановленным азотом. Для термоаномалий, образующихся под влиянием кислых магматических газов (Верхне-Кошелевская), минеральные



новообразования на пирите представлены, в основном, оксидно-силикатной и сульфатной фазами. По-видимому, эти тончайшие минеральные образования на поверхности зерен пирита служат своеобразным буфером в системе «минерал – раствор – газ» и отражают влияние в одних случаях – восстановленных, в других

Рис. 4. Структура поверхности кристалла пирита (новообразованной минеральной пленки) при максимальном разрешении съемки (Нижне-Кошелевская термоаномалия, разрез НК-11/06ШХ, слой 6). Размеры сканированной поверхности по осям: X – 57.91 нм, Y – 57.91 нм, Z – 12.15 нм.

случаях – кислых флюидов на приповерхностные горизонты геотермальных месторождений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-05-00009а) и Президиума ДВО РАН (проект 12-III-B-08-170).

Литература

- Бусев А. И., Симонова Л. Н. Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
- Зотов А.В., Лапутина И.П., Чичагова А.В. Мышьяковистый пирит из термальных источников о. Кунашир (Курильские острова) // Геология рудных месторождений. 1972. Т. 14. № 1. С. 125-131.
- Лебедев Л.М. Современные рудообразующие растворы. – М.: Недра, 1975. – 260 с.
- Пампура В.Д. Геохимия гидротермальных систем областей современного вулканизма. – Новосибирск: Наука, 1985. – 153 с.
- Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В., Королева Г.П. Характеристика приповерхностного горизонта гидротермальных глин Нижне-Кошелевского и Паужетского геотермальных месторождений // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008. № 2. В. 12. С. 116-134.
- Рычагов С.Н., Сандмирова Е.И., Степанов И.И. Пирит как индикатор структуры современной высокотемпературной гидротермальной системы и проблема источника рудного вещества // Вулканология и сейсмология. 1998. № 4-5. С. 43-53.
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. Гидротермальные глины как высокодинамичная коллоидно-дисперсная минералого-геохимическая система // ДАН. 2010. Т. 435. С. 806-809.
- Рычагов С.Н., Щегольков Ю.В. Минеральные новообразования на поверхности зерен пирита Нижне-Кошелевской геотермальной аномалии (Южная Камчатка) // Руды и металлы. 2011. № 2. С. 52-57.
- Современное вулканогенно-гидротермальное минералорудообразование / Под ред. Карпова Г.А. Мат-лы 1-ой сессии Камчатского отделения ВМО. Ч. 2. Владивосток: ДВО РАН. 1992. 108 с.
- Структура гидротермальной системы. – М.: Наука, 1993. – 298 с.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг С.В. и др. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтезированный пирит // Геохимия. 2008. № 6. С. 615-628.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И. и др. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит // Геохимия. 2009. № 3. С. 245-258.
- Таусон В.Л., Логинов Б.А., Акимов В.В., Липко С.В. Неавтономные фазы как потенциальные источники некогерентных элементов // ДАН. 2006. Т. 406. № 6. С. 1-4.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СЛОИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Соколова Т.С., Дорогокупец П.И.

*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: sokolovats@crust.irk.ru, dor@crust.irk.ru*

Введение

Слоистые минералы, такие как тальк, серпентин, слюды, хлориты и другие, являются распространенными минералами метаморфизма высоких давлений. Они имеют чрезвычайно высокие различия в физических свойствах по разным кристаллографическим осям, что связано с их сильной структурной анизотропией. Например, для графита измерена сжимаемость по осям a и c , которая различается более, чем на порядок. Модуль сжатия по оси c составляет 35.7 ГПа, по оси a – 1250 ГПа [Hanfland et al., 1989]. Для флогопита модуль сжатия по оси c составляет 25 ГПа, по оси a – 123 ГПа [Comody et al., 2004]. Очень сильная анизотропия имеется в тепловом расширении графита [Новикова, 1974]. В докладе [Соколова и др., 2012] было показано, что термодинамика алмаза может быть очень хорошо описана уравнением состояния, в котором комнатная изотерма задана уравнением В. Хольцапфеля [Holzapfel, 2001], тепловая часть определена приближением Эйнштейна с двумя характеристическими температурами, имеющими одинаковую зависимость от объема, но термодинамика графита оказалась неудачной. Уравнение состояния из [Dorogokupets et al., 2012] прекрасно описывает термодинамику металлов, оксидов и кубических соединений, однако оно не позволяет определить термодинамические свойства графита в широкой области температур и давлений. Поэтому нужен новый подход к разработке уравнений состояния, которые позволят количественно описать термодинамику слоистых минералов. Мы расширим формализм из [Dorogokupets et al., 2012] путем введения двух параметров Грюнейзена, которые имеют разную зависимость от объема. Кроме того, для минералов не применимо понятие давление при бесконечном сжатии, поэтому заменим уравнение на комнатной изотерме из [Holzapfel, 2001] на более универсальное уравнение, предложенное в работе [Kunc et al., 2003], которое позволяет изменять сжимаемость минералов индивидуально без введения членов высокого порядка. Мы апробируем предложенное уравнение состояния на примере графита.

Термодинамическая модель

Свободную энергию Гельмгольца минералов запишем в классическом виде:

$$F = U_r + E_r(V) + F_{th}(V, T) - F_{th}(V, T_r) + F_{anh}(V, T) - F_{anh}(V, T_r), \quad (1)$$

где U_r – отсчетная энергия, $E_r(V)$ – потенциальная (холодная) часть свободной энергии на отсчетной изотерме T_r , которая зависит только от объема V ; $F_{th}(V, T)$ – тепловая часть свободной энергии Гельмгольца, которая зависит от объема и температуры; $F_{anh}(V, T)$ – вклад внутренней ангармоничности в свободную энергию, который зависит от V и T .

Давление на комнатной изотерме определим из уравнения [Kunc et al., 2003]:

$$P_r(V) = 3K_0 X^{-k} (1 - X) \exp[\eta(1 - X)], \quad (2)$$

где $X = (V/V_0)^{1/3}$, $\eta = 3K'/2 - k + 1/2$, k – дополнительный параметр, который может быть подгоночным.

Запишем тепловую часть свободной энергии Гельмгольца в виде:

$$F_{th}(V, T) = m_1 RT \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_1}{T} \right) + m_2 RT \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_2}{T} \right) - \frac{3}{2} n R a_0 x^m T^2, \quad (3)$$

где Θ_1 и Θ_2 – характеристические температуры, которые зависят от объема, $x = V/V_0$, n равно числу атомов в химической формуле соединения, $m_1 + m_2 = 3n$, a_0 определяет вклад

внутренней ангармоничности в свободную энергию, m – подгоночный параметр, R – газовая постоянная.

Дифференцируя (1)-(3) по объему при постоянной температуре и по температуре при постоянном объеме, получаем все необходимые термодинамические функции в явном виде (детали см. в [Dorogokupets et al., 2012]). При дифференцировании по объему появились две функции:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}\right)_T \quad \text{и} \quad q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T,$$

объемную зависимость которых примем в простейшем виде $\gamma = \gamma_0 x^q$. Ранее мы принимали, что в уравнении (3) характеристические температуры имеют одну и ту же зависимость от объема. Здесь же будем рассчитывать объемную зависимость характеристических температур индивидуально для каждой из них, т.е. введем два параметра Грюнейзена: γ_1 и γ_2 , которые получаются дифференцированием характеристических температур Θ_1 и Θ_2 . Процедура одновременной оптимизации термодинамических, дилатометрических и рентгеновских данных приведена в [Dorogokupets, Oganov, 2007].

Уравнение состояния графита

Все ссылки на первичные термодинамические, рентгеновские, дилатометрические данные для графита можно найти в обстоятельном обзоре [Day, 2012]. Мы провели одновременную оптимизацию этих данных и получили следующие параметры для уравнения состояния графита: $V_0 = 5.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $K_0 = 36 \text{ GPa}$ [Blakslee et al., 1970], $K' = 8.5$, $k = 5$, $m_1 = 0.956$, $m_2 = 2.044$, $\Theta_{10} = 461 \text{ K}$, $\Theta_{20} = 1704 \text{ K}$, $\gamma_{10} = 0.736$, $\gamma_{20} = -0.049$, $q_1 = 0.22$, $q_2 = 0.105$, $a_0 = 15.6\text{E}-6 \text{ 1/K}$, $m = -0.078$. Сравнение рассчитанных и экспериментальных термодинамических функций графита показаны на рис. 1, из которого видно, что рассчитанные термодинамические функции прекрасно согласуются со справочными данными, прямыми экспериментальными измерениями и теоретическим расчетом.

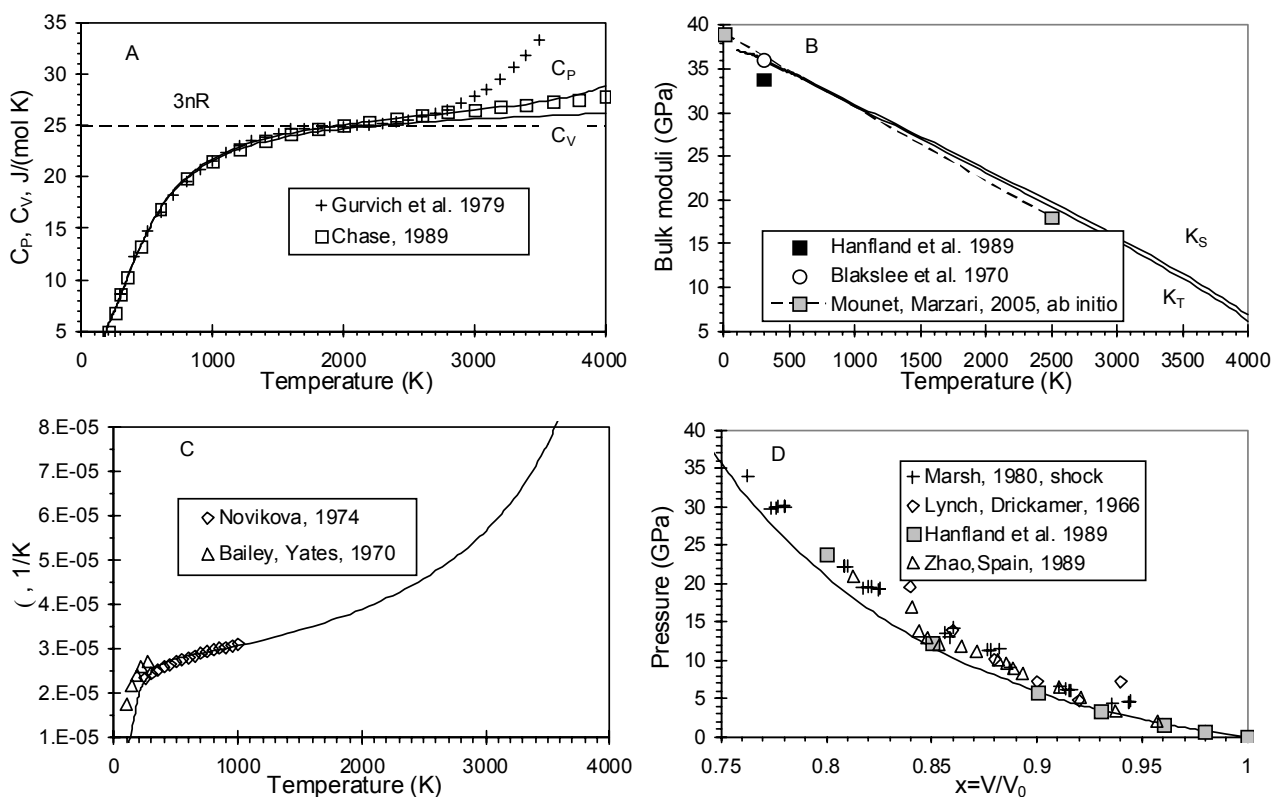


Рис. 1. Линии – наш расчет. А – Изобарная и изохорная теплоемкость графита. В – Адиабатический и изотермический модули сжатия. С – Коэффициент объемного теплового расширения. Д – Рассчитанная комнатная изотерма, экспериментальные измерения и ударно-волновые данные.

В табл. 1 приведены рассчитанные термодинамические функции графита. Они табулированы по температуре при давлениях 0, 10 и 20 GPa. В таблице приведены рассчитанные коэффициент объемного теплового расширения (α), энтропия (S), теплоемкость при постоянном давлении (C_p) и постоянном объеме (C_V), изотермический (K_T) и адиабатический (K_S) модули сжатия, термодинамический параметр Грюнейзена ($\gamma_{th} = \alpha V K_T / C_V = \alpha V K_S / C_p$) и приращение энергии Гиббса от стандартных условий до заданной температуры и давления, которое при прочих равных условиях совпадает с приращением энергии Гиббса из известной термодинамической базы данных [Holland, Powell, 2011].

Таблица 1.

Термодинамические функции графита

P GPa	T K	$x=V/V_0$	$\alpha E-6$ K ⁻¹	S J mol ⁻¹ K ⁻¹	C_p	C_V	K_T	K_S	γ_{th}	ΔG kJ mol ⁻¹
			K ⁻¹				GPa			
0	298.15	1	24.68	5.72	8.53	8.49	36.00	36.15	0.554	0.000
0	500	1.0054	27.76	11.64	14.67	14.59	34.50	34.66	0.350	-1.750
0	1000	1.0202	30.64	24.51	21.77	21.61	30.69	30.91	0.235	-10.954
0	2000	1.056	39.27	40.90	25.09	24.69	22.96	23.33	0.204	-44.414
0	3000	1.1072	58.71	51.35	26.53	25.64	14.69	15.20	0.197	-90.844
0	4000	1.2155	185.09	59.29	30.02	26.21	4.31	4.94	0.196	-146.283
10	298.15	0.8616	8.78	5.05	8.26	8.25	108.32	108.46	0.526	48.591
10	500	0.8633	9.87	10.88	14.58	14.56	107.07	107.25	0.332	46.989
10	1000	0.8676	10.18	23.71	21.68	21.63	103.93	104.17	0.225	38.176
10	2000	0.8767	10.60	39.98	24.81	24.71	97.76	98.16	0.195	5.574
10	3000	0.8862	11.12	50.25	25.82	25.66	91.66	92.23	0.187	-39.857
10	4000	0.8964	11.72	57.78	26.48	26.25	85.63	86.35	0.182	-94.038
20	298.15	0.8013	5.72	4.74	8.13	8.12	171.43	171.58	0.513	92.518
20	500	0.8023	6.50	10.54	14.54	14.53	170.23	170.41	0.324	90.983
20	1000	0.805	6.68	23.35	21.67	21.64	167.21	167.45	0.220	82.349
20	2000	0.8104	6.82	39.61	24.78	24.72	161.25	161.67	0.191	50.114
20	3000	0.8161	6.98	49.86	25.77	25.67	155.39	155.98	0.183	5.066
20	4000	0.8218	7.16	57.37	26.40	26.27	149.58	150.34	0.178	-48.715

Дискуссия и заключение

Обратим внимание на то, что параметр k в уравнении (2) влияет не только на давление, но и на коэффициент теплового расширения. У нас $k = 5$, что соответствует семейству уравнений В. Хольцапфеля [Holzapfel, 2001] без учета предела давления при бесконечном сжатии, в результате мы получили очень высокое значение коэффициента теплового расширения при температуре 4000 К и нулевом давлении (см. табл. 1). Если $k = 2$ (это уравнение П.Вине [Vinet et al., 1987]), тогда $\alpha = 215 \cdot 10^{-6}$ К, что еще выше, чем в предыдущем случае. С ростом k коэффициент теплового расширения снижается, однако с ростом давления поведение α остается в таких же пределах, которые приведены в табл. 1. Эти вопросы и линия равновесия алмаз–графит будут обсуждаться в докладе.

Благодарности. Авторы чрезвычайно признательны Полякову В.Б. (ИЭМ РАН) за плодотворную дискуссию по термодинамике слоистых веществ. Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 12-05-00758-а).

Литература

Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974. –292 с.

Соколова Т.С., Дорогокупец П.И., Данилов Б.С. Уравнения состояния и линия равновесия алмаз-графит // Тезисы докладов ЕСЭМПГ-2012, 17-18 апреля 2012. Москва, ГЕОХИ РАН. С. 85.

Comodi P., Fumagalli P., Montagnoli M., Zanazzi P.F. A single-crystal study on the pressure behavior of phlogopite and petrological implications // *Am. Miner.* 2004. V. 89. P. 647-653.

Blakslee O.L., Proctor D.G., Seldin E.J., Spence G.B., Weng T. Elastic constants of compression annealed pyrolytic graphite // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. P. 3373-3382.

Day H.W. A revised diamond-graphite transition curve // *Am. Miner.* 2012. V. 97. P. 52-62.

Dorogokupets P.I., Oganov A.R. Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shockwave, ultrasonic, X-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 024115.

Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D., 2012. Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasihydrostatic conditions // *Geodynamics & Tectonophysics.* 2012. V. 3. No. 2. P. XXX–XXX. doi:10.5800/GT20123X00XX.

Hanfland M., Beister H., Syassen R. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. P. 12598-12603.

Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // *J. Metamorphic Geology.* 2011. V. 29. P. 333-383

Holzappel W.B. Equations of state for solids under strong compression // *Z. Kristallogr.*, 2001. V. 216. P. 473-488.

Kunc K., Loa I., Syassen K. Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 094107.

Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. Compressibility of solids // *J. Geophys. Res.*, 1987. V. 92. P. 9319-9325.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В БЛИЗНЕЙТРАЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ 25°C

Степанчикова С.А., Битейкина Р.П., Широнослова Г.П., Колонин Г.Р.

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск,

e-mail: step@igm.nsc.ru

Содержание редкоземельных элементов в природных водах определяется их способностью к комплексообразованию. Наиболее значительными комплексными формами РЗЭ, присутствующими в природных гидротермальных системах, являются карбонатные, гидроксидные, сульфатные, фторидные и хлоридные комплексы. При этом гидролитические равновесия в этой среде являются наименее изученными.

Имеющиеся в литературе данные о гидролитических свойствах ионов редкоземельных элементов, включающие полные наборы констант устойчивости их моногидроксикомплексов, фиксируют возрастание их логарифмических значений в пределах одной-двух единиц при переходе от цериевой группы к иттриевой [Фролова и др., 1966; Klungness, Byrne, 2000]. Последовательное возрастание значений констант образования отмечается также и в работах теоретического характера [Lee, Byrne, 1992; Millero, 1992]. Однако экспериментальные измерения, выполненные даже при околокомнатных температурах, характеризуются значительным разбросом и, если они получены в разных условиях, зачастую несравнимы между собой. Эксперименты, приводящие к подобным результатам, выполнялись, как правило, при значительных ионных силах и не учитывали

возможного присутствия в растворах, кроме моногидроксидов, комплексных форм более высокого порядка. Целью настоящей работы было получение данных, характеризующих устойчивость гидроксокомплексов РЗЭ при температурах 25°C и давлении насыщенного пара при минимальных ионных силах.

Равновесия в близнеитральных и щелочных растворах всего ряда редкоземельных элементов были изучены нами спектрофотометрическим методом с использованием индикаторов мета-крезолового пурпурного и бета-нафтола, имеющих интенсивные специфические спектры поглощения в видимой и УФ областях. Это позволяло проводить эксперименты в растворах с малыми концентрациями реагентов на основе измеренных с высокой точностью значений рН. Метод основывался на стандартизованных значениях коэффициентов экстинкции поглощающих форм и констант ионизации индикаторов. При наличии высокой чувствительности он отличался отсутствием побочных реакций, полимерных форм и осадков гидроокисей.

Математическая обработка спектральных данных показала присутствие в изучаемых интервалах рН от 6 до 11 комплексных форм РЗЭ вида Ln^{3+} , $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$. Для ряда элементов иттриевой группы установлено, кроме того, присутствие $\text{Ln}(\text{OH})_3^0$. Термодинамические значения констант устойчивости, измеренные при ионных силах менее 0.0005, были получены в виде параметров уравнений линейной регрессии, характеризующих спектры индикаторов в сериях изучаемых растворов. При этом наблюдалось отчётливо выраженное отсутствие монотонного характера данной зависимости от атомного номера. Был получен таким образом ещё один набор данных, свидетельствующих об отклонении характера химической связи в комплексах РЗЭ от чисто ионного типа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-05-00662.

Литература

Фролова У.К., Кумок В.Н., Серебренников В.В. Гидролиз ионов редкоземельных элементов и иттрия в водных растворах // Изв. ВУЗов СССР. 1966. № 2. С. 176 -179.

Klungness G.D., Byrne R.H. Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength // Polyhedron. 2000. V.19. P. 99-107.

Lee J.H., Byrne R.H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 1127-1137.

Millero F.J. Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 3123-3132.

ПРОБЛЕМА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ: НАПРАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Таусон В.Л., Акимов В.В., Бабкин Д.Н., Липко С.В.,
Смагунов Н.В., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И.**

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: vltauson@igc.irk.ru*

Одна из первых публикаций Л.В.Таусона вызвала примечательную дискуссию по поводу форм нахождения редких элементов в минералах изверженных горных пород [Едваб, 1956; Таусон, 1956]. В ходе дискуссии прозвучала мысль о роли экспериментальных исследований, дающих «строгий количественный анализ баланса распределения элементов...» [Таусон, 1956]. И хотя имелось в виду, прежде всего, соотношение изоморфных и легкоподвижных форм элементов, сама проблема остается актуальной. В настоящее время в практику геохимических исследований широко внедряются современные высокочувствительные методы анализа минерального вещества, такие, как масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия вторичных ионов и др. Применяются методы высокой локальности (электронная и зондовая сканирующая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и т.д.). Все это возвращает нас к постановке задачи на эксперимент, хотя и в несколько ином аспекте. Дело в том, что, несмотря на многократно возросшие аналитические возможности, индикаторные свойства микроэлементов (МЭ) все еще используются, в основном, на качественном уровне. И это уже нельзя оправдать стадией накопления данных, как было в 1956 г. Любой геохимический процесс происходит при определенных физико-химических параметрах температуры, давления, химических потенциалов вполне подвижных компонентов (ВПК) и т.д. Распределение МЭ между сосуществующими минералами должно соответствовать этим параметрам, если он действительно участвует в данном процессе. Если же его распределение не отвечает этим параметрам, то следует полагать, что МЭ появился в результате наложенного процесса, или даже какого-то случайного события, либо что имело место локальное «переуравновешивание» минеральной ассоциации, содержащей данный МЭ.

Микроэлементы обладают рядом особенностей, делающих их удобными геохимическими индикаторами. Они образуют сильно разбавленные растворы в минеральных матрицах и флюидных фазах, в твердых фазах их поведение должно быть близко к регулярной смеси. Например, для примесей Hg, Cd, Mn в паре сфалерит (ZnS) – галенит (PbS) экспериментально получены температурные зависимости констант распределения, которые можно использовать как геотермометры. Эти зависимости нетрудно получить независимым путем, исходя из данных по фазовым границам в краевых бинарных системах в приближении регулярных смесей [Урусов и др., 1997], поскольку при низких концентрациях примесные атомы почти не взаимодействуют друг с другом. Следовательно, концентрационную константу равновесия при распределении микрокомпонента i между фазами (') и (") можно представить простым выражением:

$$\ln K_p^i = \frac{A + BP}{T} + C + \ln \frac{\gamma_i'}{\gamma_i''}.$$

Здесь T и P – температура и давление, A , B и C – константы, γ – коэффициенты активности микрокомпонента, соотношение которых также постоянно в однопараметрической модели. При большом наборе МЭ можно получить переопределенную систему уравнений такого типа и решить ее в отношении T и P , а также ряда констант, не известных из опыта. Но конечно, основной труд по получению этих констант ложится на экспериментатора.

Другое обстоятельство, едва ли менее важное, состоит в том, что структурные примеси МЭ образуют в минеральных матрицах сильно недосыщенные твердые растворы, поэтому они менее восприимчивы к посткристаллизационным событиям, чем макрокомпоненты,

подверженные (в составе образуемых ими фаз) явлениям распада твердого раствора, ретроградным реакциям и низкотемпературному переуравновешиванию.

Вместе с тем на практике, при использовании МЭ, возникает ряд трудноразрешимых проблем [Акимов, Таусон, 2003]. Одна из них касается эффектов «улавливания» МЭ и двойственности коэффициентов распределения, приводящей к так называемому кажущемуся фазовому соответствию [Урусов и др., 1997]. Важным и до настоящего времени крайне редко учитываемым фактором накопления МЭ является поверхность. Обнаружение на гранях минеральных кристаллов наноразмерных фаз, концентрирующих МЭ [Таусон и др., 2008], усугубляет ситуацию и требует более внимательного отношения к проблеме разделения их форм, когда речь идет не о тривиальных заключениях на уровне привноса-выноса, а о выходе на параметры процессов и оценку принадлежности к ним МЭ. Поверхностные формы элементов не подчиняются строго законам распределения, в отличие от структурных форм, и потому способны совершенно исказить картину их поведения. Действительно, коэффициент распределения можно представить двумя слагаемыми: $D = f^V D^V + f^S D^S$, где D^V – объемный (отвечающий структурной форме элемента), D^S – поверхностный коэффициент распределения, f^V и f^S – соответственно, массовые доли вещества кристалла в объеме и в поверхностном слое, где находятся наноразмерные (в том числе неавтономные) фазы. При изучении распределения Au между минералами (пирит, магнетит) и гидротермальным раствором было показано, что $D_{Au}^V = 0.05 - 0.14$ (Py) и $0.3 - 1.0$ (Mt), тогда, как $D_{Au}^S = 170 - 310$ (Py) и $1930 - 4290$ (Mt) [Таусон и др., 2011; 2012]. Это приводит к увеличению валового коэффициента распределения Au примерно на порядок величины.

Выход из положения в плане поставленной выше задачи вроде бы очевиден: необходимо использовать локальные методы анализа, не затрагивающие поверхность, такие, как рентгеноспектральный микроанализ и электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром, ИСП-МС с лазерной абляцией. Кстати говоря, последний из перечисленных методов, в принципе, позволяет также получать данные о распределении МЭ в поверхностном слое толщиной ~ 200 нм [Öhlander et al., 2007]. Но если при анализе экспериментальных фаз эти методы обычно хорошо выполняют свою функцию, то при анализе природных объектов высокая локальность оборачивается своей негативной стороной ввиду их неоднородности на разных размерных уровнях. Во всяком случае, набор статистически представительных данных в пространственном аспекте не кажется простым и требует специальных исследований.

Нами разрабатываются методы, комбинирующие прямые методы и статистический подход, основанный на характере распределения различных форм. Последний представлен различными версиями метода СВАДМ – статистических выборок аналитических данных для монокристаллов [Таусон и др., 2002]. Из прямых методов оригинальной является атомно-абсорбционная спектрометрия термовыхода элемента – ААСТВ, основанная на различиях в термических свойствах разных его форм. В эксперименте фиксируется термокривая выхода элемента, и определяются характеристики термопиков различных форм на этой кривой [Tauson et al., 2005].

Ниже рассматривается применение такого подхода к изучению распределения примесных элементов Au, Cd, Mn между минералами ассоциации пирит-пирротин-магнетит, полученной в гидротермальных экспериментах при 450°C и давлении 1 кбар. В этих опытах удалось получить представительный набор кристаллов и проанализировать примерно по 60 наиболее совершенных из них для каждого из сосуществующих минералов. Содержания Cd были подобраны таким образом, чтобы в опытах образовывались единичные кристаллы сульфида кадмия. Это позволяло, во-первых, с гарантией иметь в образцах собственную минеральную форму Cd для контроля результатов метода ААСТВ и, во-вторых, использовать экстраполяционную оценку предела вхождения Cd в пирротин, определенного ранее при 600 и 700°C . Особый интерес к Cd вызван возможностью применения к нему различных методов анализа форм нахождения элемента.

В табл. 1 сопоставляются данные по структурной форме Cd в минералах ассоциации. Римскими цифрами обозначены версии метода СВАДМ: I – традиционный вариант, когда анализируется выборка минимальных значений концентрации, составляющая 1/3 исходной выборки; II – рассматривается выборка значений концентрации для наиболее крупных кристаллов (средняя длина ребра около 1 мм); III – определяется средняя концентрация в каждой размерной фракции. По идее, полное отделение маскирующих форм и получение «истинных» содержаний структурной формы достигается при использовании варианта (III). Он предполагает построение зависимости среднего содержания равномерно распределенной примеси МЭ от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке и экстраполяцию полученной зависимости к нулевой \bar{S}_{y_0} . Оценка содержания МЭ в условно бесконечном кристалле, которое отождествляется с содержанием структурной примеси, тем точнее, чем больше размерных фракций и шире интервал \bar{S}_{y_0} . Каждая из версий имеет свои достоинства и недостатки. Насколько можно судить по данным табл.1, в пределах погрешностей результатов версии I и II практически идентичны и согласуются с прямыми методами (оценка по пределу вхождения также основана на данных ААСТВ). Данные версии III, по-видимому, занижены. Предполагаемая причина в том, что в этом методе используется топологическая поверхность, фактическая же величина удельной поверхности может быть гораздо больше за счет шероховатости. Однако смещение точек по оси \bar{S}_{y_0} должно будет еще понизить результат. Вопрос в настоящее время нами исследуется методами оптической и атомно-силовой микроскопии. Возможно, шероховатость не является фактором постоянного действия, а меняется в зависимости от размера кристаллов. Не исключено также, что версия СВАДМ (III) требует для своего применения более широкого интервала размеров и большего числа точек на кривых, что сопряжено со значительными затратами времени и не всегда возможно в принципе.

Таблица 1.

Сопоставление результатов определения структурной формы кадмия разными методами

№ опыта	Минерал	Содержание структурной примеси Cd, мас. % × 10 ³				
		С В А Д М			ААСТВ*	Экстрапол. предела вхождения
		I	II	III		
D15-4	Пирит	2.7 ± 0.8	-	0.2	1.3	-
	Пирротин	1.6 ± 0.3	-	-	2.4	2.8
	Магнетит	0.8 ± 0.3	-	-	0.7	-
D15-5	Пирит	4.3 ± 0.8	6.6 ± 3.5	3.1	5.0	-
	Пирротин	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.5	0.7	1.9	2.8
	Магнетит	0.7 ± 0.2	0.9 ± 0.5	0.3	1.2	-

Примечание: прочерк означает отсутствие определения элемента данным вариантом метода.

*Погрешность ± 30% отн. из-за частичного перекрытия пиков выхода.

В табл. 2 представлены коэффициенты межфазного распределения элементов. Валовые и структурные коэффициенты распределения заметно различаются в тех случаях, когда элементы являются несовместимыми в минералах данной пары (хотя бы в одном из них). В случае совместимости, выраженной в подавляющем преобладании изоморфизма (Mn в магнетите и пирротине), валовые коэффициенты не отличаются от структурных и могут использоваться для реконструкции условий минералообразования.

Таким образом, в настоящем сообщении представляются основы программы экспериментальных исследований по определению «истинных» K_p МЭ, что позволит корректно подойти к оценке условий рудообразования. Это особенно важно в тех многочисленных случаях, когда МЭ непосредственно являются объектами практического интереса (золото, платиноиды, РЗЭ и др.).

Таблица 2.

Коэффициенты распределения Au, Cd и Mn между сосуществующими твердыми фазами – пиритом (py), пирротином (po) и магнетитом (mt) при T=450°C и P=1 кбар (оп. D15-5, статистика по 60 кристаллам каждого минерала)

№ оп.	Au			Cd			Mn	
	$D^{вал}$	D_I^{cmp}	D_{III}^{cmp}	$D^{вал}$	D_I^{cmp}	D_{III}^{cmp}	$D^{вал}$	D_I^{cmp}
py/po	4.1	7.8	18	12	3.6	4.4	0.81	0.25
py/mt	2	5.3	73	2	6.1	10	0.05	0.016
mt/po	2.1	1.5	0.2	6	0.6	0.4	16.2	15.6

Примечания: при расчетах D концентрации выражались в мас.%; D_I^{cmp} - оценка по стандартной процедуре СВАДМ версии I, D_{III}^{cmp} - в версии III с использованием экстраполяции к $\bar{S}_{yo} = 0$.

Выражаем искреннюю признательность за выполнение кропотливой аналитической и технической работы сотрудникам Института геохимии СО РАН Т.М.Пастушковой, Е.В.Савенковой, Т.С.Краснощековой, О.Т.Сопиной, В.Г.Юрьевой. Исследования поддерживаются грантами РФФИ (№ 12-05-00144 и № 10-05-00473) и СО РАН (интеграционный проект ОНЗ-5.1).

Литература

- Акимов В.В., Таусон В.Л. Концентрирование микроэлементов блочными и микрозернистыми кристаллами минералов: экспериментальные наблюдения// Геохимия. 2003. № 11. С.1201-1210.
- Едваб Ж. По поводу статьи Л.В.Таусона «О формах нахождения некоторых редких элементов в изверженных породах» // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956. № 5. С. 109-110.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И. Лустенберг Э.Е. Неавтономная нанофаза на поверхности гидротермального пирита и ее геохимическое значение// Доклады Академии наук. 2008. Т. 423. № 6. С. 801-806.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом // Геохимия. 2011. № 6. С. 595-604.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Акимов В.В., Краснощекова Т.С., Липко С.В., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». II. Золото в магнетите // Геохимия. 2012. № 3. С. 251-270.
- Таусон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В. О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 1. С.57-67.
- Таусон Л.В. Ответ на замечания Ж.Едваба // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956. № 5. С. 110-111.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. – М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
- Öhlander B., Müller B., Axelsson M., Alakangas L. An attempt to use LA-ICP-MS to quantify enrichment of trace elements on pyrite surfaces in oxidizing mine tailings// J. Geochem. Explor., 2007. V. 92. P. 1-12.
- Tauson V.L., Parkhomenko I.Yu., Babkin D.N., Men'shikov V.I., Lustenberg E.E. Cadmium and mercury uptake by galena crystals under hydrothermal growth: A spectroscopic and element thermo-release atomic absorption study// Eur. J. Mineral., 2005. V. 17. № 4. P. 599-610.

УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Чанышев^{1,2} А.Д., Литасов¹ К.Д., Шацкий^{1,3} А.Ф., Фурукава³ Й.,
Отани³ Е., Лобанов¹ С.С.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: chanyshv_90@mail.ru

²Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск

³Отделение наук о Земле, Университет Тохоку, г. Сэндай, Япония

Введение

В монографии [Кадик, Луканин, 1986] обобщены данные, свидетельствующие о важной роли окислительно-восстановительных реакций при плавлении глубинного вещества. В последнее время стало понятно, что окислительно-восстановительные процессы в мантийном субстрате, содержащем летучие компоненты, могут являться главным фактором, контролирующим плавление мантийных пород и состав мантийных расплавов [Frost, McSammon, 2008; Foley, 2011; Литасов, 2011]. Смена состава флюида, которая контролируется термодинамической стабильностью компонентов, может приводить к прогрессивному плавлению мантийного вещества без изменения других термодинамических параметров. Само наличие различных летучих компонентов в мантии, в частности С-О-Н-флюида, фиксируется при изучении геохимии магматических пород и флюидных включений в глубинных минералах.

При изучении природных образцов мантийных ксенолитов было установлено, что окислительно-восстановительные условия в верхней мантии приблизительно соответствуют буферу фаялит-магнетит-кварц (FMQ). С увеличением глубины фугитивность кислорода уменьшается и приближается к другому кислородному буферу железо-вюстит (IW) [Frost, McSammon, 2008]. Термодинамическое моделирование состава С-О-Н-флюида при таких условиях показывает, что вдоль мантийной геотермы состав флюида меняется от CO₂-H₂O-флюида при давлении ниже 4 ГПа через существенно водный флюид при 5-6 ГПа до CH₄-H₂O флюида при давлении более 8 ГПа. При этом существуют теоретические оценки, свидетельствующие о повышенной стабильности тяжелых углеводородов (алканов, полициклических ароматических углеводородов – ПАУ) при давлениях и температурах мантии Земли [Зубков, 2000; 2001]. Эта точка зрения пока не проверена экспериментальными исследованиями. Важно подчеркнуть, что углеводороды, теоретически стабильные при высоких давлениях в системе С-О-Н (например, ПАУ), встречаются в составе мультифазных включений в природных объектах космического или глубинного происхождения: метеоритах, кимберлитовых алмазах и других минералах, карбонадо.

Глубинное происхождение тяжелых углеводородов широко обсуждалось в связи с теорией абиогенного происхождения нефти [Чекалюк, 1967; Scott et al., 2004]. Независимо от этой проблемы исследование углеводородных соединений в природных объектах и их отношении к глубинным мантийным флюидам представляет повышенный интерес. В данной работе мы исследовали стабильность ряда ПАУ при высоких давлениях и температурах с использованием многопуансонной техники и синхротронного излучения.

Методика экспериментов

В качестве исходных составов был выбран ряд чистых ПАУ: нафталин, антрацен, аценафтен, фенантрен, пирен, флуорантен, бензопирен, коронен с составами от C₁₀H₈ до C₂₄H₁₂. Лабораторные эксперименты проводили на многопуансонных прессах в Университете Тохоку (Япония) при давлении 7 ГПа и температурах 773-1073 К. Эксперименты с использованием рентгеновской дифрактометрии и синхротронного

излучения проводились на многопуансонных прессах на ускорителе SPring-8 (Япония). Использовали пуансоны из карбида вольфрама с рабочими площадками 12.5 и 3.5 мм. Ячейка состояла из оксида циркония с цилиндрическим нагревателем из графита или хромита лантана. В лабораторных экспериментах образец помещали в толстостенную Pt-капсулу, изолированную от нагревателя и молибденовых электродов прокладками из MgO или ZrO₂. В экспериментах на синхротроне использовали незапаянные капсулы из BN. Измерение температуры проводили с помощью термодпары W_{97%}Re_{3%}-W_{75%}Re_{25%}. Образцы, полученные в лаборатории, исследовали методом матрично-активированной лазерной десорбции-ионизации (MALDI). В качестве растворителя использовали толуол, в качестве матрицы при анализе – дитранол.

Результаты экспериментов

В экспериментах с использованием синхротронного излучения одним из важнейших результатов стала сама возможность наблюдения качественной дифрактограммы с образцов углеводородов при высоком давлении. Все отмеченные выше вещества были исследованы при давлении около 7 ГПа, а нафталин и коронен – при более высоких давлениях – около 15 и 20 ГПа. При повышении температуры линии дифракции исследованного вещества исчезают при определенной температуре, что свидетельствует о его графитизации (карбонизации). Примеры дифрактограмм с повышением температуры при 7 ГПа для нафталина и коронена показаны на рис. 1-2. Для нафталина зафиксирован фазовый переход между 1 атм и 7.4 ГПа, который будет исследован детально позднее. Для коронена фазовых переходов не зафиксировано до давлений, как минимум, 20 ГПа. Температуры разложения различных ПАУ по данным исследований на синхротроне при давлении около 7 ГПа варьируют от 850 К для антрацена и фенантрена до 1050 К для бензопирена. Интересно отметить, что температуры разложения нафталина (с самой низкой температурой плавления при 1 атм – 353 К) и коронена (с температурой плавления при 1 атм – 711 К) оказались близки к 873 К. Разложение коронена при более высоких давлениях наблюдалось при 1073 К и 20 ГПа.

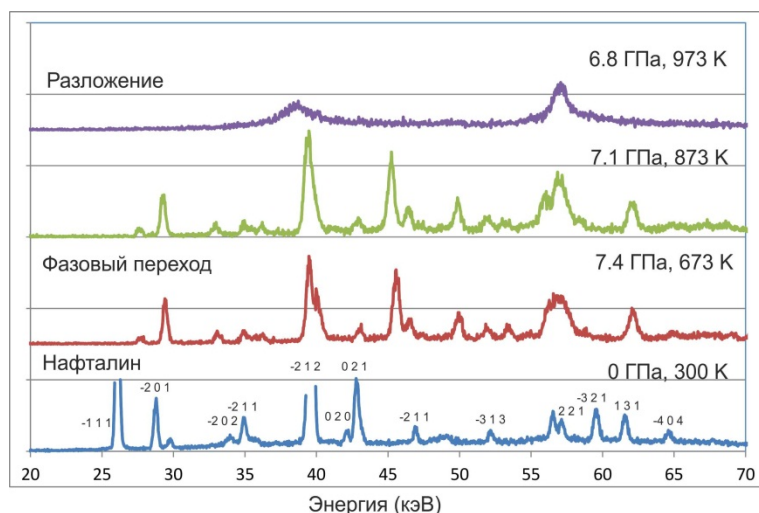


Рис.1. Рентгенограммы нафталина при давлении около 7 ГПа и высоких температурах. Линии при 7.4 ГПа не соотносятся с таковыми при атмосферном давлении, что означает наличие фазового перехода в нафталине.

Эксперименты с использованием синхротронного излучения проводились в незапаянных капсулах и в течение ограниченного времени (не более 1-2 часов). Поэтому важным фактором разложения ПАУ может быть кинетика превращений. Лабораторные эксперименты проводили при 7 ГПа и более длительных выдержках до 4-12 часов, а продукты исследовали методом MALDI. По результатам лабораторных экспериментов

установлено, что большинство ПАУ при 873-1073 К разлагаются с образованием стекловатого углеродного агрегата, который будет исследован позднее. Лишь нафталин, аценафтен, бензопирен и коронен показали неполное разложение при 873 К. В экспериментах при 773 К для большинства ПАУ наблюдается полимеризация с образованием полимеров с атомными массами до 5000 ед. (рис. 3).

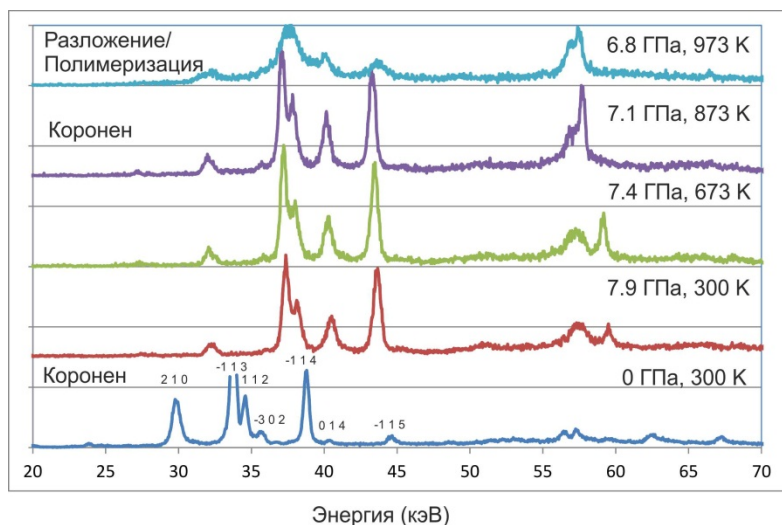


Рис. 2. Рентгенограммы коронена при давлении около 7 ГПа и высоких температурах.

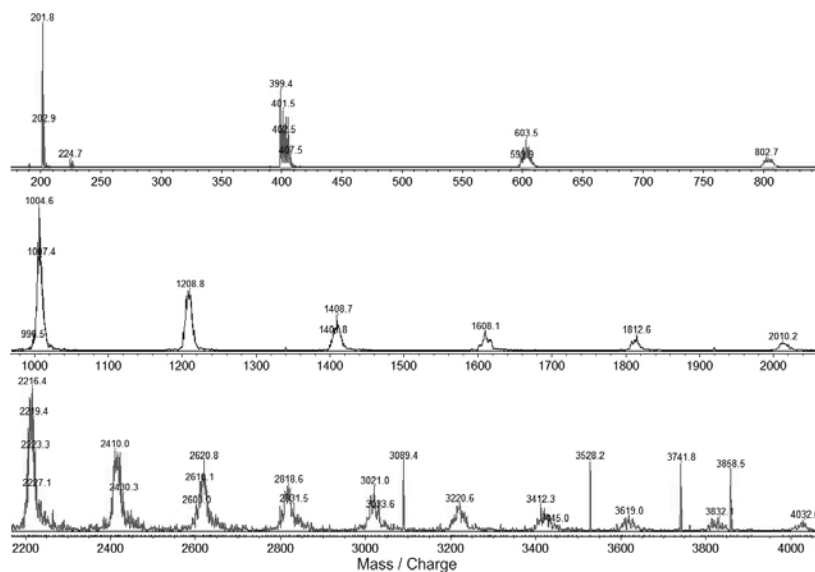


Рис. 3. MALDI-спектр продуктов полимеризации пирена после эксперимента при 7 ГПа и 773 К, показывающий образование полимеров с атомными массами до 5000 ед. Шкала по оси у – относительная, по максимальному пику в пределах интервала масс.

Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты показали ограниченную температурную стабильность ПАУ, а также продуктов их полимеризации при давлении около 7 ГПа, а для некоторых веществ и при более высоком давлении. Установленный интервал стабильности не соотносится с условиями в мантии Земли, характерными даже для холодных субдукционных плит. Тем более с условиями образования природных алмазов и минералов кимберлитов. Следовательно, находки ПАУ и некоторых других тяжелых углеводородов в алмазах и гранатах [Кулакова и др., 1982; Гаранин и др. 2011] не могут характеризовать первичный состав включений. ПАУ в природных минералах, вероятно, образовались в процессе

поликонденсации при снижении давления и температуры за счет потери водорода из первичных метановых включений или включений, содержащих другие легкие углеводороды в жидком или газообразном состоянии. Тем не менее, наши эксперименты имеют широкую область применения для сравнения областей стабильности ПАУ с РТ-профилями, предполагаемыми для планет внешней части Солнечной системы и их спутников, а также являются важными для астрофизики, так как изучение оптических спектров объектов других галактик и межзвездного вещества свидетельствует о том, что ПАУ могут составлять до 20% углерода во Вселенной.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-05-00917-а, № 12-05-00841-а и Интеграционного проекта СО РАН №97 на 2012-2014 гг.

Литература

Гаранин В.К., Биллер А.Я., Скворцова В.Л., Бовкун А.В., Бондаренко Г.В. Полифазные углеводородные включения в гранате из алмазоносной трубки Мир // Вестник Московского Университета. Серия 4: Геология. 2011. Т.4. С.42-50.

Зубков В.С. К вопросу о влиянии углеводородно-неорганического флюида на глубинную геодинамику и процессы в литосфере // Вестник ГеоИГУ. Геохимические процессы и полезные ископаемые. 2000. С.10-28.

Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы С-Н-N-O-S в РТ-условиях верхней мантии // Геохимия. 2001. Т.39. № 2. С.131-154.

Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. – М.: Наука, 1986. – 97 с.

Кулакова И.И., Оглоблина А.И., Руденко А.П., Флоровская В.Н., Боткунов А.И., Скворцова В.Л. Полициклические ароматические углеводороды в минералах-спутниках алмаза и возможный механизм их образования // Доклады Академии Наук СССР. 1982. Т.267. № 6. С.1458-1461.

Литасов К.Д. Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С–О–Н–флюида по экспериментальным данным // Геология и геофизика. 2011. Т.52. № 5. С.613-635.

Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. – Киев: Наукова думка, 1967. – 256 с.

Frost D.J., McCammon C.A. The redox state of Earth's mantle // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2008. V.36. P.389-420.

Foley S.F. A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // Journal of Petrology. 2011. doi:10.1093/petrology/egq1061.

Scott H.P., Hemley R.J., Mao H.K., Herschbach D.R., Fried L.E., Howard W.M., Bastea S. Generation of methane in the Earth's mantle: In situ high pressure-temperature measurements of carbonate reduction // Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 2004. V.101. P.14023-14026.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Чудненко¹ К.В., Кравцова¹ Р.Г., Пальянова² Г.А.

¹*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: chud@igc.irk.ru*

²*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: palyan@igm.nsc.ru*

Невозможность создания одной «на все случаи» универсальной модели формирования и развития гидротермальных систем связано с уникальностью каждого природного объекта, с присущим только ему индивидуальным набором характеристик и параметров геохимических процессов. В то же время статистические и динамические параметры гидротермальных систем не могут быть отнесены к разряду случайных величин. Размеры магматических камер, глубина их залегания, объёмное распределение температур и давлений в интрузии и в надинтрузивном пространстве, скорости нагревания и остывания, время существования флюидопотоков в конвективной стадии магматического очага и в стадии стационарной дегазации после прекращения в нём конвекции, временные и пространственные изменения температурного поля, ресурсы флюидов в глубинных источниках, интенсивность нисходящих потоков инфильтрационных метеорных вод, время существования гидротермальных систем, – все эти и другие величины имеют, если не «точечные», то, по крайней мере, интервальные оценки, которые последовательно уточняются как по мере обобщения и систематизации геологического опыта, так и по результатам численного моделирования процессов тепло- и массопереноса.

Исходя из основополагающего тезиса о геологической детерминированности рудообразующих процессов, можно с уверенностью прогнозировать, что с помощью теоретических построений с привлечением современных средств исследования в конечном итоге удастся воссоздать эволюцию конкретных эндогенных флюидных систем с момента их зарождения и до полного угасания, с высокой надёжностью рассчитать потенциальную рудоносность месторождений. Проблема чрезвычайно сложна, а природа гидротермальных систем слишком изменчива и разнообразна. Поэтому именно построение количественной теории эндогенных флюидных систем является тем перспективным направлением, в рамках которого успешно трудятся многие отечественные и зарубежные исследователи.

В основе такого подхода, как правило, лежит разработка количественных схем эволюции конечного числа базовых структурно-динамических типов флюидно-магматических систем с моделями тех процессов, которые управляют растворением, переносом и отложением рудных и петрогенных элементов. Таким образом, может быть построена сеть опорных моделей – несущий каркас теории эндогенных флюидных систем [Шарапов, 1992]. Применение композиционного подхода позволяет выделить в конкретных задачах гидротермального рудообразования стандартную часть, которую можно рассмотреть с помощью опорных моделей, уже готовых алгоритмов, вычислительных схем и программ, и нестандартную, связанную со спецификой геологического объекта, что позволит с помощью уже наработанных схем, алгоритмов и процедур реконструировать как общий характер, так и особенности эволюции конкретной гидротермальной системы.

Большое значение в осуществлении и развитии этого направления по праву принадлежит имитационному моделированию [Карпов, 1981]. Наряду и вместе с качественными геолого-геохимическими построениями, аналитическими и численными решениями задач тепло- и массопереноса, имитационное моделирование оказывается единственно пригодным средством исследования характерных особенностей гидротермальных систем в физико-химическом процессе их становления, развития и угасания. Принципиальным здесь является следующее обстоятельство. Если стремиться к наиболее полному, *доступному уже сейчас*, уровню физико-химического представления

природных процессов, то даже в сравнительно простых моделях с участием водных (флюидных) растворов электролитов неизбежно приходится значительно увеличивать список индивидуальных веществ (зависимых компонентов в смысле Дж. Гиббса) в исходной мультисистеме. Имеются в виду представительные и непрерывно расширяющиеся базы термодинамических данных по зависимым компонентам водных (флюидных) растворов электролитов на основе модифицированного уравнения состояния НКФ [Helgeson et al., 1981]. Список веществ потенциально возможных в равновесии становится ещё более обширным, если одновременно с водным раствором может присутствовать и газовая смесь. Здесь «волевое» сокращение и усечение исходного списка приводит к потере самого главного – физико-химического содержания модели. На практике выбор не так уж разнообразен: или ограничиться гидродинамической моделью в рамках технической термодинамики или совместить и согласовать модели тепло- и массопереноса с физико-химическими моделями взаимодействия [Шарапов, 2005; Чудненко, 2010]. Отдельные приёмы имитационных методов моделирования физико-химических процессов рудообразования на основе формализма стехиометрических уравнений реакций и констант равновесия использовались в работах [Drummond, Ohmoto, 1985; Krupp, Seward, 1990]. Применение методов минимизации свободной энергии существенно расширило возможности модельного воспроизведения реальных условий, не прибегая к значительной физико-химической редукции входных данных, что неизбежно приходится делать с моделями, формируемыми «по реакциям» [Борисов, 2000; Кравцова, 2010]

Остановимся на базовых положениях, которые должны быть положены в основу формирования имитационной модели гидротермальной системы с участием минералов, водного раствора электролита и газовой фазы, с совокупностью резервуаров, связанных между собой и внешней средой потоками подвижных групп фаз [Чудненко, 2010], с помощью которой могут ставиться и решаться задачи исследования физико-химической эволюции гидротермальной системы во времени и пространстве. Прежде всего, подразумевается, что исследователь, поставивший перед собой цель построения количественной физико-химической модели, должен в доскональности знать моделируемый геологический объект, включая химический и минералогический состав жильных тел и вмещающих пород, термобарометрические условия формирования руд, а также иметь одну или несколько альтернативных гипотез относительно возможности протекания процесса рудообразования. Такие знания будут незаменимы как на этапе формирования модели и проведения численных экспериментов, позволяя определять начальные условия и ограничения, выделять резервуары и потоки, связывающие их в единую динамическую мегасистему, задавать возможные сценарии протекания процессов, так и при анализе результатов имитационного моделирования.

В качестве примера рассмотрим несколько «предельных» сценариев возможного развития процессов растворения, переноса и отложения рудных компонентов в рамках тех допущений и ограничений, которые обычно присущи большинству процессов гидротермального рудообразования:

1) Подъём глубинного флюида, образованного в результате термодинамически равновесного взаимодействия «магматические породы - вода» в подрудной зоне. Составы возможных исходных флюидов, формирующихся в подрудной зоне в условиях термодинамического равновесия с магматическими породами могут варьироваться в зависимости от различных содержаний H_2O и, следовательно, с различным соотношением порода/вода (R/W).

Модель по первому сценарию позволяет определить потенциальную возможность переноса и отложения рудных компонентов из глубинного флюида только за счёт последовательного понижения температуры и давления, которое, в нашем случае, по всему геотермобарометрическому маршруту остаётся выше давления насыщения H_2O . Такой сценарий возможен в реальных условиях, когда глубинный флюид поднимается снизу-вверх по высокопроницаемым зонам с незначительным химическим взаимодействием с

вмещающими породами. По-видимому, свободный проход флюида маловероятен на ранних, начальных стадиях существования гидротермальной мегасистемы, когда подсистема флюида и подсистема вмещающей породы термодинамически несовместимы. Но в дальнейшем флюидопоток приходит в состояние, близкое к термодинамическому равновесию с проточившей породой, и первый сценарий, который может быть представлен моделью свободного течения флюида по хорошо проницаемым проточным каналам, становится вполне возможным. Особенно, в открытых трещинах в приповерхностных зонах.

2) Модель дегазации. Глубинный флюид из корневой зоны стягивания гидротерм проникает по стволу трещиноватой зоне в проточном режиме по геобаротерме без взаимодействия с вмещающими породами. Обычно в интервале 100-200°C в приповерхностных условиях давление падает до давления насыщения H_2O , что приводит к выкипанию гидротермального раствора.

3) Модель смешения с метеорной водой. Эндогенный флюид движется вверх по геобаротерме и, дополнительно происходит смешивание с метеорными водами, насыщенными кислородом атмосферы. Смешение происходит без взаимодействия с вмещающими породами. В результате смешивания метеорных вод с глубинным флюидом происходит понижение pH , повышение Eh и выпадение ряда рудных компонентов.

4) Модель взаимодействия глубинного флюида с вмещающими породами. Глубинный флюид, проходящий через стволу трещиноватую зону по геобаротерме, взаимодействует с магматическими породами по схеме последовательного проточного реактора.

5) Инфильтрационная модель. Инфильтрация метеорных вод в нижние горизонты и учет их влияния на всех этапах моделирования восходящего флюида по стволу каналу в зону разгрузки за счет вторичного обогащения гидротермальных растворов рудными компонентами.

Дальнейшее усложнение моделей может быть связано с учетом в постановке задачи замкнутых и открытых круговоротов гидротермальных потоков. Возможен и целый ряд других сценариев.

Продолжительность существования отдельных минералогических зон и скорости истечения, фильтрации и инфильтрации потоков водных растворов, не являющиеся независимыми переменными в химической термодинамике, вводятся в схему динамической модели посредством задания макроскопических коэффициентов переноса подвижных фаз или индивидуальных компонентов и введением временной координаты, позволяющей моделировать последовательное воздействие гидротермального раствора на породы, когда вторичные минералы, образованные на предыдущем цикле, участвуют во взаимодействии с раствором следующего цикла.

Основополагающие принципы моделирования процессов рудообразования использованы нами при исследовании золото-серебряных рудно-магматических систем и связанных с ними месторождений в центральной части Охотско-Чукотского вулканического пояса [Карпов и др., 2001; Кравцова, 2010]. Моделирование проводилось с помощью программного комплекса «Селектор» [Чудненко, 2010].

Многорезервуарная термодинамическая модель вулканогенно-гидротермальной рудообразующей системы эпитептермальных Au-Ag месторождений в условиях, типичных для активной континентальной окраины, была рассмотрена в рамках различных альтернативных сценариев. В модели, наиболее полно отвечающей реальным вулканогенно-гидротермальным месторождениям Северного Приохотья, предполагалось, что водосодержащие флюиды образуются в результате взаимодействия системы «андезит-вода» в зоне аккумуляции гидротермальных растворов периферических магматических очагов. Содержащиеся в андезитах на кларковом уровне Au и Ag мобилизуются во флюидную фазу с фактором обогащенности в 100-200 раз. В приповерхностной зоне разгрузки происходит разбавление гидротермального раствора метеорными водами в пропорции 10:1 – 60:1, что приводит к окислению сульфидной серы в комплексе $Au(HS)_2^-$, повышению Eh , понижению pH , и, как следствие, выпадению чистого Au (более 96%).

Имитационными экспериментами установлено, что все изученные нами Au-Ag руды сформировались на глубине 500-1000 м от поверхности, при общей протяженности гидротермальной постройки не более 1.5 км, в диапазоне температур 300-150°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00214-а) и СО РАН (проект № 48).

Литература

Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. – М.: Научный мир, 2000. – 360 с.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Кравцова Р.Г., Бычинский В.А. Имитационное моделирование физико-химических процессов растворения, переноса и отложения золота в эпitherмальных золото-серебряных месторождениях Северо-Востока России // Геология и геофизика, 2001. Т. 42, № 3. С. 393-408.

Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 292 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

Шарапов В.Н. Развитие эндогенных флюидных рудообразующих систем. – Новосибирск, Наука, Сибирское отделение, 1992. – 144 с.

Шарапов В.Н. Динамика развития надстеносферных флюидных систем // Геология и геофизика, 2005. Т. 46. № 5. С. 459-470.

Drummond S.E., and Ohmoto H. Chemical Evolution and Mineral Deposition in boiling Hydrothermal Systems // Economic Geology, 1985. V. 80. P. 126-147.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., and Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb // American Journal of Science, 1981. V. 281. P. 1249-1516.

Krupp R.E., and Seward T.M. Transport and deposition of metals in the Rotokawa geothermal system, New Zealand // Mineral. Deposita, 1990, V. 25, P. 73-81.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ УЛЬТРАБАЗИТОВЫХ ПОРОД МАНТИЙНОГО КЛИНА ПОД ВУЛКАНАМИ ФРОНТАЛЬНОЙ ЗОНЫ КУРИЛО- КАМЧАТСКОГО РЕГИОНА

Шарапов¹ В.Н., Томиленко¹ А.А., Чудненко² К.В., Кузнецов¹ Г.В.,
Ковязин¹ С.В., Тимина¹ Т.Ю.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: vik@uiggm.nsc.ru;

²Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

К метасоматически переработанным ультрабазитам мантийного клина нами относятся ксенолиты ультрабазитов, минералы которых содержат только флюидные включения и интерстициальные стекла, объемная доля которых не превышает 1-2%. Эти породы характеризуются также статистически значимыми локальными вариациями содержаний как петрогенных, так и примесных компонентов в отдельных образцах. Каждый из детально исследованных ксенолитов (n=10) хотя бы по одному из шести петрохимических показателей статистически отличается от других. При этом определения температур гомогенизации включений обнаруживают устойчивый уровень минимальных значений этого параметра от образца к образцу ($T_{\text{гом}} \sim 1000^\circ\text{C}$). О природе данных пород опубликована серия работ [Ishimaru et al., 2007; Ishimaru, Arai, 2007; 2008; 2009], в которых утверждается, что Авачинские гарцбургиты подвергнуты глубокой метасоматической переработке обогащенными кремнекислотой флюидами с превращением первичного высокомагнезиального оливина во вторичные ортопироксены. Последние имеют две структурные формы – радиально призматически кристаллические и плотнозернистые образования, ассоциирующие с интерстициальным стеклом и другими метасоматическими минералами. По геохимическим меткам предполагается метасоматизирующее воздействие трех типов флюидных «агентов»: 1) водных обогащенных SiO_2 флюидов, которые отделяются от субдущируемого слэба и формируют обедненный HREE орх-II-1, а также вызывают парциальное плавление; 2) водного флюида, отделяющегося от расплавов адакитового типа, возникающих при плавлении слэба (они определяют высокие содержания LILE (Th, U, Sr) и LREE относительно HREE и MREE в метасоматитах); 3) флюидов, поступающих из магматических очагов, питающих современные вулканы (на их воздействие указывают содержания геохимических меток в стеклах, ассоциирующих с орх-II-2). Однако, такой сложный метасоматоз существенно не меняет петрохимические характеристики пород, при этом содержание хрома в шпинели не коррелируется с увеличением F_0 компонента в оливине. Характерно, что в метасоматизированных ультрабазитах обнаружены самородные Fe, Ti, Ni, карбиды Fe, Ti, Ni, а также MMS, обогащенные Ni, ассоциирующие с высокохромистой шпинелью. Указанные авторы полагают, что такие явления восстановления элементов переменной валентности протекают при окислительных условиях $-\Delta FMQ = -0.2 \div +1.9$.

Изучение флюидных включений в оливинах, шпинелях, орто- и клинопироксенах, показывает, что это были газовые смеси, обогащенные хлоридами, содержавшие некоторое количество углеводородов (присутствие графита и данные газовой хроматографии) [Шарапов и др., 2010]. Ассоциация минералов, возникшая при воздействии флюидов весьма устойчива: в порядке убывания содержания главных минералов – оливин, ортопироксен, клинопироксен, амфибол, шпинель. Из изложенных данных следует постановка задачи, позволяющей воспроизвести предполагаемую схему метасоматического превращения глубоко диплетированного ультрабазитового субстрата в породную матрицу, из которой возможно выплавление толеитов и андезитов в Т-Р шпинелиевой фации глубинности: *построить модель неизотермического метасоматоза ультрабазитовой литосферной мантии над глубинным магматическим очагом, из которого в проникаемую зону с высокой трещиноватостью, по крайней мере, на глубинах порядка 20-60 км поступают*

магматические флюиды, а над ней формируются вулканы фронтальной зоны. Такой процесс метасоматической переработки исходной оливиновой породной матрицы должен проходить при воздействии как относительно окисленных, так и восстановленных флюидов, но продуцировать только указанную минеральную ассоциацию. В качестве инструмента для ее решения была использована неизотермическая схема динамики гетерофазного равновесного преобразования пород потоком мантийных флюидов из магматического источника, изложенная в работе [Бессонова и др., 2010].

Рассмотрим следующую модель: пусть на глубине 100 км под вулканом находится магматический очаг базитового расплава, из которого в проницаемую зону шириной 4 км поступает магматический флюид постоянного или переменного состава. Проницаемая часть литосферы имеет по глубине ступенчато уменьшающуюся пористость (m) и проницаемость (K_p) в интервале $m = 3-2\%$, $K_p = 10-13 \times 10^{-16} \text{ м}^2$. Для описания неизотермической гидродинамики потока было принято, что флюид состоит из водно-углеродно-метановой смеси с начальной температурой 1300 °С и $P = 32$ кбар. При описании температур в потоке принято квазидвумерное приближение [Модельный..., 2009]. Этой гидродинамике по временным и пространственным координатам сопоставлена модель проточного реактора с резервуарами ($n = 50$) равномерно распределенными по разрезу литосферы реакторов. Литосфера принята трехслойной: верхняя земная кора (условно базальтового состава 10 км), нижняя земная кора (условно андезитового состава 10 км), породы мантийного клина постоянного или переменного состава (гарцбургиты и дуниты, 20-100 км). Исследованы три варианта преобразования разреза литосферы в отношении состава пород клина – дуниты, гарцбургиты и гарцбургиты со слоем дунитов. Время метасоматического преобразования пород клина от 5 тысяч до 100 тысяч лет. Из-за краткости сообщения далее изложены только оценки динамики преобразования пород мантийного клина для состава по [Велинский, 1979]: $\text{SiO}_2 = 37.54$; $\text{TiO}_2 = 0.05$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.84$; $\text{FeO} = 8.37$; $\text{MnO} = 0.16$; $\text{MgO} = 43.14$; $\text{CaO} = 0.63$; $\text{Na}_2\text{O} = 0.12$; $\text{K}_2\text{O} = 0.06$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.51$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.05$; $\text{H}_2\text{O} = 0.47$. Согласно таблицы автора порода названа дунитом. Для $T = 270^\circ\text{C}$ и $P = 250$ бар ему отвечает равновесный минеральный состав (вес.%): оливин (ol) = 76.49, ортопироксен (орх) = 12.44, клинопироксен (срх) = 2.93, гранат (gar) = 0.16, монтмориллонит = 1.42, микроклин = 0.19, гематит (hem) = 5.25, сфен (sf) = 0.13, фосфат = 0.07, газ = 0.16. По нашему расчету этот состав точнее относить к гарцбургитам. При этом содержания главных минералов весьма близки к таковым в изученных нами ксенолитах. Далее в процессе экспериментов для интервала глубин 50-100 км из этого анализа исключено содержание воды.

Далее нами ведется поиск способов оценки масштабов и динамики массопереноса по разрезу принятого состава литосферы над магматическим очагом, генерирующим поток флюидов. Количественный уровень виртуального массообмена при воздействии разных по составу флюидов нормировался по исходному составу матрицы. Этот прием позволяет оценить изменение массы как в локальных частях разреза литосферы по времени, так и в целом по разрезу мантийного клина. Для этого нами рассмотрена схема воздействия на исходную матрицу пород клина следующих компонентных составов потока флюида из магматического источника: 1) N, 2) C-O-H, 3) O-H-C-S-Cl-F-N, 4) экстрагирования из источника компонентным составом смеси петрогенных компонентов (Si, Ti, Al, Fe, Ca, Na, K). Существенно то, что «собственные» значения $p\text{O}_2$ для указанного состава матрицы при начальном воздействии потока газа состава N_2 определены без изменения массы петрогенных компонентов при $T = 1300^\circ\text{C}$, $P = 35$ кбар, $p\text{O}_2 \approx 4.44$, % масс.: ol – 73; орх – 14.5; срх – 2.8; htm – 5.2; gar – 2; rut – 0.05; sluda – 0.27. При $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 6$ кбар: ol – 75; орх – 15; срх – 2.8; htm – 5.2; pl – 0.3; bi – 0.25; sf – 0.1. Таким образом, при воздействии мантийного потока магматических газов, $p\text{O}_2$ которых заведомо ниже указанных значений, во всех частях мантийного клина будет реализовываться стадия восстановительного преобразования или, точнее, перекристаллизации минералов с изменением минерального состава породы. При воздействии флюида как состава C-O-H (№ 2), так и O-H-C-S-Cl-F-N (№3) реализуется формирование зональности с локальным и общим перераспределением

петрогенных компонентов по разрезу литосферной мантии [Шарапов и др., 2009; 2010]. В рассматриваемой нами модели должен реализовываться вариант № 4. Поскольку в схеме [Ishimaru et al., 2007] определяется только источник петрогенных и примесных компонентов, привносимых в породы деплетированного мантийного клина. Нам при решении задачи динамики не была известна «реактивная способность» базитовой жидкости к экстрагированию петрогенных компонентов отделяющейся газовой фазой. Поэтому при моделировании был рассмотрен ряд вариантов характера экстрагирования компонентов газовой фазой при ретроградном кипении базитовой магмы. Так, предполагалась возможность такого реагирования задаваемой массы газовой фазы как со «всей» массой кипящего базитового расплава, так и с некоторой его частью. Мы полагали, что состав базитовой магмы может быть сопоставлен с составом базальта, который приписан нами верхней земной коре. При проведении численных экспериментов отношения модулей компонентов С, Н, О в газовой смеси варьировались от 0.5 до 3. Также варьировалось содержание в газовой фазе мольных долей S, C, F и N. Массовая доля флюида, взаимодействующая с породами мантийного клина, поступавшая из магматического источника, в контрольных экспериментах подбиралась так, чтобы на глубине 60-50 км была порядка 2 % (что соответствует данным хроматографического анализа образцов ксенолитов). При этом изменение pO_2 в первую очередь зависит от экстрагируемой массы Si, Al, Fe и может меняться от высоковосстановленных, при которых возможен перенос металлов в элементарной форме ($-2.7 \div -2.65$) до относительно окисленных, при которых в метасоматизированном ультрабазите возможно формирование магнетита в ассоциации с оливином и пироксенами ($-2.6 < \lg pO_2 < 0.95$). Наиболее существенно на изменении pO_2 в сторону его понижения влияет экстрагирование из расплава Si.

Интенсивность процесса «пироксенизации» деплетированной матрицы ультрабазитового мантийного клина зависит от масштабов экстрагирования петрогенных компонентов из магматического очага и времени протекания процесса. При этом количество переносимых флюидным потоком отдельных петрогенных компонентов в газовой смеси определяется ее pO_2 . Увеличение доли ортопироксена в шпинелиевой фации глубинности виртуального дунитового разреза мантийного клина в интервале температур 1100-900°C сопряжено с воздействием как восстановленных, так и относительно окисленных флюидов. Вычисленные относительные количественные соотношения в породе ol, орх, срх, amph, spl совпадают с реальными в изученных ксенолитах. Время достижения квазиравновесных соотношений минералов в локальных частях мантийного клина при метасоматозе в рассматриваемом неизотермическом приближении составляет порядка 9-10 тысяч лет. Характерно также то, что фиксируется волновой характер развития максимумов «ортопироксенизации». Относительные масштабы такого процесса существенно различаются для восстановленных и относительно окисленных флюидов. Последнее обстоятельство связано с тем, что в восстановленных флюидах значительно больше масса переносимого по всему разрезу литосферы Si, но практически инертно поведение кальция над областью формирования клинопироксена, а также алюминия, который при воздействии высоковосстановленных флюидов «фиксируется» в шпинелиевой зоне, подслаивающей метасоматизированные породы мантийного клина над границей магматического очага, генерирующего флюидный поток.

Таким образом, предложенная в работах японских коллег схема метасоматической переработки ультрабазитовой матрицы пород мантийного клина магматическими флюидами при воздействии их разных волн виртуально воспроизводится достаточно правдоподобно. Но в нее необходимо внести уточнение: следует различать метасоматическую перекристаллизацию, при которой все минералы «насыщаются» флюидными включениями без значительного изменения химического состава пород и масштабное изменение содержания оливина с образованием орто- и клинопироксена на месте исходной породы. Такой процесс, по-видимому, связан с воздействием восстановленных флюидов, осуществляющих привнос значительных количеств как Si, так и Ca в нижней части области

метасоматоза. Наиболее различны масштабы и скорости разрастания таких зон метасоматоза по разрезу мантийного клина вверх от кровли магматического очага. При принятой схеме развития процесса, когда максимальны возможные масштабы экстрагирования петрогенных компонентов из магмы, за время порядка 100 тысяч лет область формирования оливинсодержащих вебстеритовых пород на месте первоначально гарцбургитовой матрицы виртуального разреза мантийного клина могла иметь толщину более 20 км. В использованной нами модели удается получить правдоподобный физико-химический тренд развития пироксенитов и «вторично» деплетированных дунитоподобных пород, возникающих на месте гарцбургитовой матрицы при воздействии высоковосстановленных флюидов. Однако проблема реализации метасоматического процесса, формирующего субстраты, из которых возникают малоглубинные базитовые и андезитовые очаги плавления по схеме А.В. Колоскова [Колосков, 1999], требует дальнейшего развития.

Литература

Бессонова Е.П., Шарапов В.Н., Чудненко К.В., Черепанова В.К. Новые возможности модели тепловой и физико-химической динамики для описания вулканогенных эпитептермальных месторождений (на примере Авачинского месторождения, Камчатка) // Доклады Академии наук. 2010. Т. 431. № 4. С. 521-525.

Велинский В.В. Альпинотипные гипербазиты зон перехода океан-континент. – Новосибирск: Наука, 1979. – 249 с.

Колосков А.В. Ультраосновные включения и вулканы как саморегулирующаяся геологическая система. – М.: Научный мир, 1999. – 220 с.

Модельный анализ развития континентальных мантийно-коровых рудообразующих систем / В.Н.Шарапов и др., отв. ред. Г.В.Поляков. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 399 с.

Шарапов В.Н., Томиленко А.А., Кузнецов Г.В., Ковязин С.В. О конвективном плавлении литосферных пород шпинеливой фации над сейсмофокальной зоной Курило-Камчатского региона // Вулканизм и геодинамика: Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Т. 1. Петропавловск-Камчатский. ИВС ДВО РАН, 2009б. с. 228-231.

Шарапов В.Н., Чудненко К.В., Мазуров М.П., Перепечко Ю.В. Возможные уровни различно метасоматизированных субстратов литосферы Сибирской платформы, возникших при воздействии надстеносферных флюидов // Геология и геофизика. 2009а. т.50. № 12. С.1424-1438.

Шарапов В.Н., Томиленко А.А., Перепечко Ю.В., Чудненко К.В., Мазуров М.П. Физико-химическая динамика развития флюидных надстеносферных систем под Сибирской платформой // Геология и геофизика. 2010 Т. 51. № 9. С. 1329-1355.

Ishimaru S., Arai S. Highly silicic glasses in peridotite xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka arc; implications for melting and metasomatism within the sub-arc mantle // Lithos. 2009. V. 107. № 1-2. P. 93-106.

Ishimaru S., Arai S. Metal phases in an oxidized mantle peridotite xenolith from Avacha volcano of Kamchatka arc // Geophys. Res. Abstr., 2008. V. 10. EGU2008-A-06049. SRef-ID: 1607-962/gra/EGU2008-A-06049.

Ishimaru S., Arai S. New behavior of Ni in the mantle wedge deduced from high-Ni olivine in a peridotite xenolith from Avacha volcano, the Kamchatka arc // Geophysical Research Abstracts, 2007. V. 9, 02112, 200. SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU2007-A-02112.

Ishimaru S., Arai S., Ishida Y., Shirasaka M., Okrugin V.M. Melting and Multi-stage Metasomatism in the Mantle Wedge beneath a Frontal Arc Inferred from Highly Depleted Peridotite Xenoliths from the Avacha Volcano, Southern Kamchatka // Journal of Petrology. 2007. V. 48(2). P. 395-433.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ: ВОДА КАРЬЕРА (ШЕРЛОВАЯ ГОРА) – ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ (ШИВЫРТУЙСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ)

Эпова Е.С., Ерёмин О.В., Филенко Р.А., Юргенсон Г.А.

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита,
e-mail: apikur1@yandex.ru*

Природные цеолиты представляют сравнительно новый вид полезных ископаемых, практическое использование которых началось во второй половине прошлого столетия в связи с открытием крупных месторождений в США, России, Японии и других странах.

В минералогической классификации цеолиты представляют класс каркасных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов со связанной водой. Пространственная структура таких веществ содержит множество пор и каналов, в которых могут проходить процессы сорбции и ионного обмена, гидратации и дегидратации [Брек, 1976]. Эти свойства определяют широкое использование цеолитов в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, в вопросах охраны окружающей среды и других сферах современной жизни.

Несмотря на большое количество природных минералов-цеолитов (к настоящему времени их зарегистрировано более 50) [Bakakin and Seryotkin, 2009], в основном используются более дорогостоящие их синтетические аналоги.

В Забайкальском крае сосредоточено около 80 % разведанных запасов природных цеолитов России. Основная масса их приурочена к крупнейшим Шивыртуйскому и Холинскому месторождениям [Павленко, 2000; Юргенсон, 2009], цеолитоносность которых связывают с вулканической деятельностью юрско-раннемелового этапа развития территории [Цеолитоносность ..., 1989]. Породы этих месторождений нашли применение в сельском хозяйстве, ветеринарии, медицине, в производстве строительных материалов, [Зонхоева, 2010; Паничев и др. 2004].

В Забайкальском крае существует большое количество обводнённых карьеров – Шерловая Гора, Ключевский, Бом-Горхон и др. [Геологические исследования..., 1999]. Вода таких карьеров или отстойников представляет потенциальную экологическую опасность для окружающей среды, с одной стороны, с другой, может быть интересна как природно-техногенный концентрат редких элементов. Например, вода в старых отстойниках Бом-горхонского рудника содержит большое количество редкоземельных элементов: La (1.5 мг/л), Ce (4 мг/л), а также U (0.5 мг/л) и др.

Цеолитсодержащие материалы активно используются для очистки воды [Зонхоева 2010; Motsi et al. 2011; Wang and Peng, 2010]. Целью настоящей работы является исследование взаимодействия цеолитовых пород с техногенными растворами.

Материалы и методы

Шерловгорское оловорудное месторождение было открыто в 1930 г., приурочено оно к трубе взрыва, расположенной в западной части Шерловгорского гранитного массива. В 1962 г. введена в эксплуатацию обогатительная фабрика и началась добыча коренных руд карьерным способом. С 1992 г. разработка карьера не ведётся, и он заполнен озером.

Особенностью олово-полиметаллических руд месторождения является их сложный минеральный состав с существенной долей окисленных разностей сульфидов. В экспериментах использовалась вода карьерного озера, химический состав которой приведён в таблице 1.

Таблица 1.

Макрокомпонентный состав озёрной воды карьера Шерловогорского месторождения.

Компонент водного раствора	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Na ⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Sr ²⁺
Концентрация, мг/л	3625.5	242.7	5.2	420.1	220.0	515.6	100.0	33.5	30.9	10.7	4.6	3.6	3.2	3.2	1.9

Подготовка туфов

Образцы цеолитсодержащих пород отобраны из карьера Шивыртуйского месторождения. Породы представляют вулканогенно-осадочные туфы, состоящие из клиноптилолита (до 90 %) и монтмориллонита (до 20 %) скрытокристаллической минерализации [Павленко и др., 1989; Павленко, 2000].

Результаты химического анализа представлены в таблице 2. Содержание воды определено термогравиметрическим методом на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter.

Таблица 2.

Химический состав шивыртуйских клиноптилолитсодержащих туфов.

Ш – [Павленко и др., 1989], Ш1 – туф в экспериментах. Содержания компонентов %.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	SrO	H ₂ O
Ш	64.30	13.90	1.24	0.14	0.40	1.36	0.02	2.16	1.55	2.38	0.15			12.08
Ш1	62.20	13.40	1.43		0.38	1.07	0.12	2.03	1.90	2.45	0.12	0.16	0.24	14.50

Образцы туфов после дробления просеивались, промывались дистиллированной водой и высушивались. Для экспериментов использовались классы размерностью 1-2 и 2-3 мм в диаметре.

Стационарные эксперименты

Образцы туфов размерностью 2-3 мм в диаметре и массой 5 г. помещались в раствор (50 мл) в закрытом сосуде на 7 суток. Затем раствор фильтровался и анализировался на содержание 31 элемента. В таблицах 3 и 4 представлены содержания компонентов в растворах.

Таблица 3.

Концентрации макрокомпонентов (мг/л) в исходном растворе и в растворах после взаимодействия с туфом.

Компонент раствора	Исходный раствор	Раствор после взаимодействия с туфом
Zn	515.6	290.0
Ca	420.0	300.0
Mg	220.0	177.5
Mn	100.0	63.8
Al	33.5	14.6
Na	30.9	463.3
Fe	10.7	0.4
K	4.6	11.3
Cu	3.6	1.6
Ni	3.2	2.2
Cd	3.2	1.7
Sr	1.9	2.7

Таблица 4.

Концентрации микрокомпонентов (мкг/л) в исходном растворе и в растворах после взаимодействия с туфом.

Компонент раствора	Исходный раствор	Раствор после взаимодействия с туфом
Co	900	620
Y	600	210
Pb	360	50
Be	180	79
Ba	10	60
La	20	40
Ag	11	5
Sc	6	2

Динамические эксперименты

Класс размерностью 2-3 мм в диаметре, объёмом 5 мл фильтровался при постоянной скорости раствора 1.5 мл/мин.

Динамика сорбции ионов цинка представлена на рисунке 1.

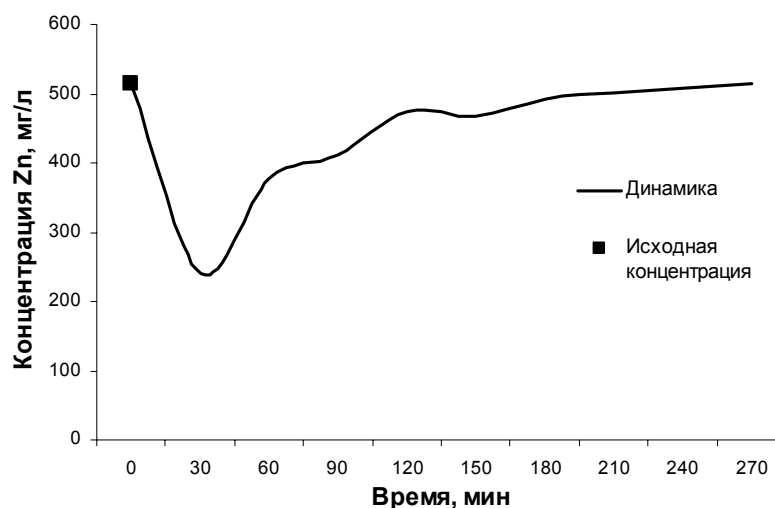


Рис. 1. Динамика концентрации цинка в фильтрующемся через туф растворе.

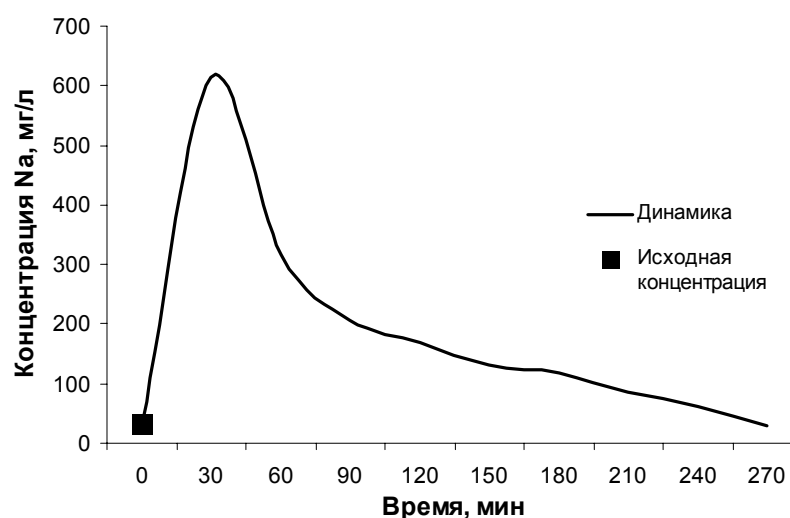


Рис. 2. Динамика концентрации натрия в фильтрующемся через туф растворе.

Результаты и обсуждение

Из табл. 3 и 4 видно, что практически все проанализированные элементы участвуют в процессах ионного обмена, заменяя натрий и калий в структуре цеолитов. Незначительно в процессах участвуют барий и стронций, перемещаясь из цеолитов в раствор.

При динамических экспериментах в течение 6-7 часов фильтрации происходит насыщение по всем ионам металлов. Сорбционная ёмкость при фильтрации составила для ионов цинка – 5.8 мг на 1 г туфа, ионов марганца – 1.2 мг, железа – 0.5 мг. В процессе фильтрации из структуры цеолитов произошёл вынос ионов натрия в количестве 15.1 мг на грамм породы (рис. 2).

На основе результатов проведённых исследований можно сказать, что шивыртуйские цеолитсодержащие породы представляют хороший материал для сорбции металлов из техногенных растворов.

Работа поддержана РФФИ и Правительством Забайкальского края (проект № 11-05-98065-р_сибирь_а).

Литература

Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 784 с.

Геологические исследования и горно-промышленный комплекс Забайкалья: История, современное состояние, проблемы, перспективы развития. К 300-летию основания Приказа рудокопных дел / Г.А.Юргенсон, В.С.Чечёткин, В.М.Асосков и др. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 574 с.

Зонхоева Э.Л. Комплексное использование цеолитсодержащего сырья // Безопасность жизнедеятельности. 2010. № 6. С. 36-39.

Павленко Ю.В. Цеолитовые месторождения Восточного Забайкалья. – Чита: Изд-во ЧитГУ, 2000. – 101с.

Павленко Ю.В., Белицкий И.А., Серёткин Ю.В. Шивыртуин – цеолитсодержащий туф Восточного Забайкалья // Геология и геофизика. 1989. №7. С.116-119.

Паничев Л.М., Богомоллов Н.И. Бгатов Н.П., Силкин С.П., Гульков А.Н. Цеолиты в хирургии. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2004. – 120с.

Цеолитоносность базальтов Забайкалья / Гордиенко И.В., Жамойцина Л.Г., Зонхоева Э.Л. и др. – Новосибирск: Наука, Сиб.отд-ние, 1989. – 96 с.

Юргенсон Г.А. Минеральное сырьё Забайкалья: Учебное пособие. Часть II. Неметаллическое сырьё. Книга 1. Топливо-энергетическое, горно-химическое и горно-техническое сырьё. – Чита: Изд-во «Поиск», 2009. – 308 с.

Bakakin V.V., Seryotkin Yu. V. Unified formula and volume characteristics in comparative crystal chemistry of natural zeolites // Journal of Structural Chemistry. 2009. V.50. P. 116-123.

Motsi T., Rowson N.A., Simmons M.J.H. Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite // International Journal of Mineral Processing. 2011. V. 101. P. 42-49.

Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // Chemical Engineering Journal. 2010. V. 156. P. 11-24.

О ВЛИЯНИИ КВАРЦА НА ПРОЦЕСС ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОГО БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА

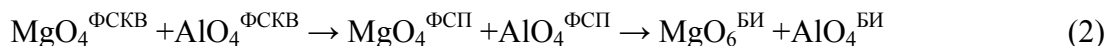
Демина О.И., Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: d-olka@yandex.ru

Рассмотрение проблем химического взаимодействия между реагентами в твердофазном синтезе (ТФС) важно как с теоретической, так и с практической точки зрения. Однако в этой проблеме еще не пройдена стадия накопления данных по конкретным системам. В частности, недостаточно изучены закономерности фазообразования в субсолидусной части системы MgO-BeO-Al₂O₃-SiO₂ в области формирования бериллиевого индиалита (БИ, идеальный состав Mg₂BeAl₂Si₆O₁₈), перспективного по ряду аспектов [Демина, Михайлов, 1993]. В основе этого четырехкомпонентного соединения лежат октаэдры MgO₆ и тетраэдры AlO₄, катионы-хозяева которых могут менять свое координационное число (КЧ). Так, ранее [Мамонтова и др., 2010] при использовании в качестве SiO-компонента тетраэтоксисилана (C₂H₅O)₄Si (ТЭОС) из исходного состава ксерогеля Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O₁₈ конечный продукт (БИ^{3Г}) сформировался в результате последовательной смены веществ (рис. 1а): ксерогель → фаза со структурой кварца (ФСКВ) → фаза со структурой петалита (ФСП) → БИ^{3Г} (1)

На локальном уровне схема (1) отвечает (2):



Причем БИ^{3Г} начал образовываться при температуре 900°C совместно с ФСП, а конечный продукт состоял практически нацело из БИ^{3Г}.

С другой стороны, установлено [Михайлов, Демина, 2010], что при задании дефицита по SiO₂ в исходной шихте с концентрацией BeO (C^{BeO}), отвечающей одной формульной единице, твердофазно синтезируется конечный слиток, состоящий на 95-98% из БИ. Было неясно, приведет ли к монофазности создание шихты с C^{BeO}=1 форм.ед., близкой к составу ксерогеля (Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O₁₈). Так же, интерес представляет исследование влияния замены SiO₂^{ТЭОС} природным кварцем на фазообразование нестехиометричного БИ.

Решению данных проблем и посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента. Исходные шихты представляли собой смеси сухих оксидов BeO(ч), MgO (чда), Al₂O₃ (хч) и SiO₂ (природный кварц, по чистоте соответствующий реактиву «осч»). Соотношение компонентов в смесях отвечало формулам Mg_{1.83}BeAl_{2.33}Si_{5.83}O₁₈ и Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O₁₈. Шихта измельчалась до порошка с преобладающим размером частиц d_{пр} = 1-9 мкм, что лучше, чем при использовании рентгеноаморфного SiO₂ (4-10 мкм) [Михайлов, 2011].

Режим ТФС включал нагрев исходных шихт в воздушной атмосфере до температур (°C): 835, 1000, 1150, 1200, 1250, 1300, 1320, 1340 и закалку продуктов на воздухе после часовых выдержек на каждой температурной полке. Спекание шихты проводилось в алуновом тиглях в печи с SiC-нагревателями оригинальной конструкции. Регулирование и контроль температуры в печи обеспечивался регулятором температуры ПРОТЕРМ-100, самописцем КСП-4 в комплекте с термопарами ПР30/6. Максимальная температура твердофазного синтеза (1340°C), T_{ТФС}=T_{пл}×0,98 [Михайлов, 2011]. Температура плавления данной композиции (1371°C) установлена ранее [Михайлов и др., 2007] методом дифференциально-термического анализа (ДТА, дериватограф STA 449). Продукты ТФС исследовались рентгенофазовым методом (РФА) и кристаллооптически.

Результаты. Данные РФА анализа ТФС в смеси Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O₁₈ приведены на рис 1. Видно, что ТФС с использованием кварца радикально отличается от подобного процесса при применении SiO₂^{ТЭОС}: по качественному составу промежуточных продуктов, по температурным интервалам выделения однотипных фаз и по соотношению фаз в конечном продукте. Так, при использовании кварца характерно: 1) развитие значительного количества (~15%) шпинели (фазы построенной из MgO₄ и AlO₆) в широком интервале

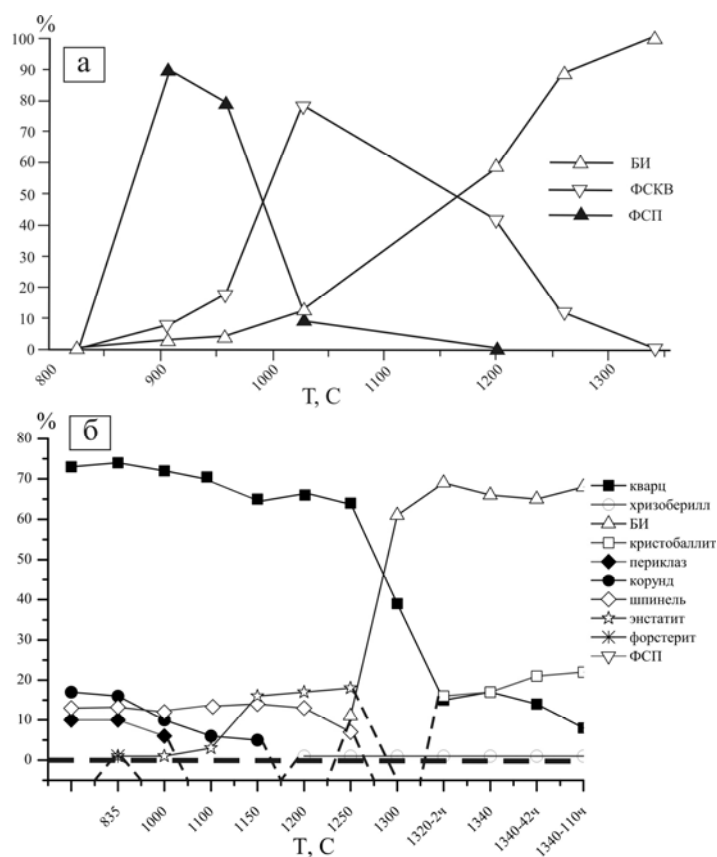


Рис. 1 Соотношение кристаллических фаз в ТФС смеси $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ при использовании $SiO_2^{TЭОС}$ [Михайлов и др., 2007] (а) и природного кварца (б).

температур процесса (ниже $835^{\circ}C$ до $\sim 1250^{\circ}C$); 2) проявление относительно небольших количеств ($\sim 9\%$) ФСП (другой фазы с MgO_4 в качестве видообразующего элемента) при $1200-1250^{\circ}C$; 3) преобразование значительного количества кварца ($\sim 40\%$) в кристобалит в интервале $1250-1300^{\circ}C$ со слабой интенсивностью этого процесса после $1300^{\circ}C$ вплоть до окончания опыта ($1340^{\circ}C$, 152 ч), а также наличие большого количества непрореагировавшего кварца и новообразованного кристобалита в конечном продукте; 5) смещение начала формирования целевого соединения (БИ) в область высоких температур (выше $1200^{\circ}C$) и высокая доля новообразованного БИ. Таким образом, фазовый портрет этого процесса - по терминологии [Михайлов, 2009], можно выразить в виде следующей схемы¹: $SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + MgO (\text{пер}) + BeO (\text{бр.}) \rightarrow SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + MgO (\text{пер}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + BeO (\text{бр.}) + MgAl_2O_4^2 (\text{шп}) + Mg_2Si_2O_6 + Mg_2SiO_4 \rightarrow SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + MgO (\text{пер}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + BeO (\text{бр.}) + MgAl_2O_4 (\text{шп}) + Mg_2Si_2O_6 + Mg_2SiO_4 + \text{ФСП} \rightarrow SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + MgO (\text{пер}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + BeO (\text{бр.}) + MgAl_2O_4 (\text{шп}) + Mg_2Si_2O_6 + Mg_2SiO_4 + \text{ФСП} + \text{BeAl}_2O_4 (\text{хрб}) + \text{БИ}^{KB}_{TFC} \rightarrow \text{БИ}^{KB}_{TFC} + SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + SiO_2 (\text{крб}) + MgAl_2O_4 (\text{хрб}) \rightarrow \text{БИ}^{KB}_{TFC} + SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + SiO_2 (\text{крб})$.

Характерный вид фаз в конечном слитке ТФС композиции $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ при использовании природного кварца в качестве прекурсора представлен на рис 2. При скрещенных николях четко выделяется кварц, который окружен ассоциацией БИ и кристобалита.

РФА продуктов твердофазного процесса в другой композиции – $Mg_{1.83}BeAl_{2.33}Si_{5.83}O_{18}$ – представлен на рис. 3. Видна близость фазового портрета процесса ТФС в этой смеси к наблюдавшемуся в предыдущей композиции $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$. Подчеркнем, что конечные продукты процесса ТФС этих двух составов близки по содержанию фаз: $\sim 70\%$ БИ, $\sim 20-25\%$ кристобалита, $\sim 5-10\%$ кварца.

¹ При обозначении фаз приняты следующие сокращения: пер – периклаз, кор – корунд, энст – энстатит, фор – форстерит, шп – шпинель, хрб – хризоберилл, крб – кристобалит, кв – кварц, бр – броммелит.

² Жирным шрифтом обозначены новообразованные фазы каждого этапа процесса.

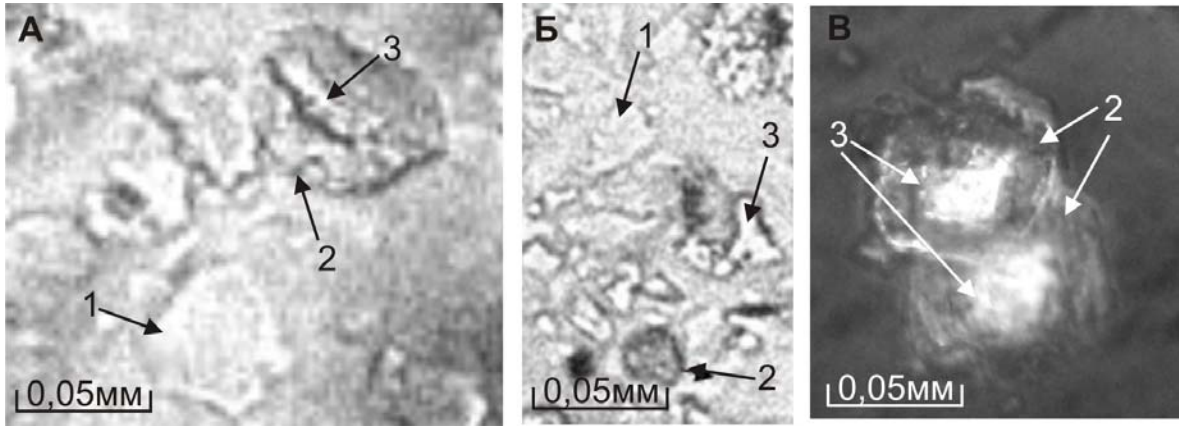


Рис. 2. Характер выделения соединений, образованных при ТФС: 1 – БИ; 2 – кристобаллит; 3 – кварц, проходящий свет (А, Б); кристобаллит образовавшийся вокруг зерен кварца, николи скрещены (В).

Обсуждение результатов. Наиболее интересным результатом работы является многовариантность путей преобразования координационных чисел (КЧ) Mg и Al в этих процессах. Это ясно видно из представления фазовых портретов, описанных выше, в виде схемы (3) локального уровня:

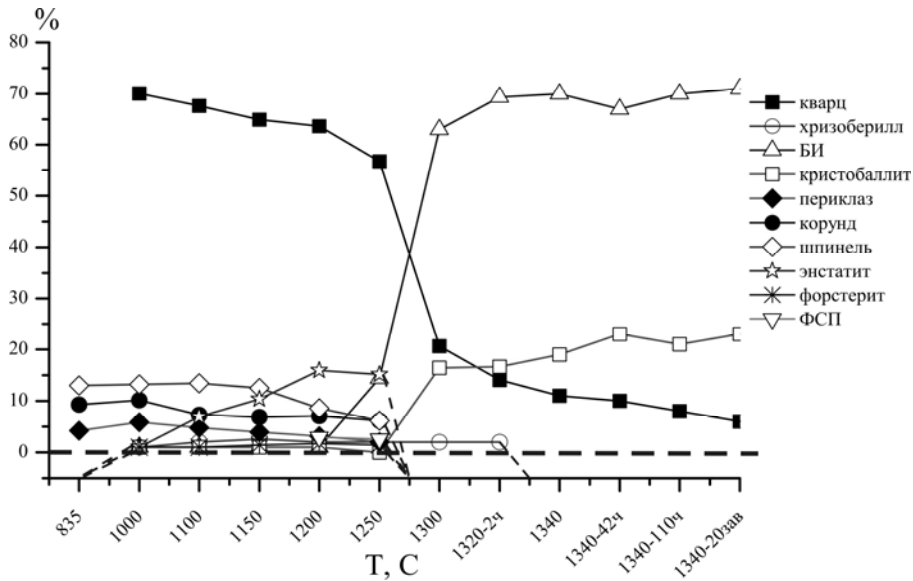
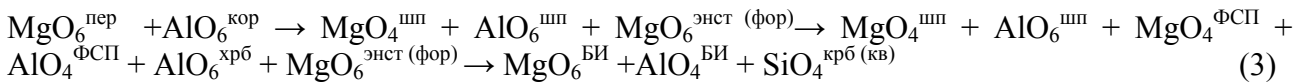


Рис 3. Результаты РФА анализа кристаллических фаз смеси $\text{Mg}_{1.83}\text{BeAl}_{2.33}\text{Si}_{5.83}\text{O}_{18}$ при использовании природного кварца.

Из данной схемы можно сделать вывод, что KЧ^{Mg} преобразуется из шестикоординированного состояния ($\text{MgO}_6^{\text{пер}}$) в четырехкоординированное в двух фазах: шпинели ($\text{MgO}_4^{\text{шп}}$) и ФСП ($\text{MgO}_4^{\text{ФСП}}$), затем трансформируется обратно в MgO_6 в БИ. Так реализуется более сложный «маятниковый» механизм, чем выявленный ранее при ТФС стехиометричного $\text{БИ}^{\text{СТ}}$ [Мамонтова и др., 2010]. Для KЧ^{Al} характерна одновременная «маятниковость» и «векторность» поведения (4). Полиэдр $\text{AlO}_6^{\text{шп}}$ при постепенном повышении температуры преобразуется в $\text{AlO}_4^{\text{ФСП}}$ и $\text{AlO}_6^{\text{хрб}}$, а затем трансформируется в



Подчеркнем, что, судя по взаимоотношению фаз в рассматриваемых твердофазных процессах (рис 1б и 3) именно блоки шпинели ($MgO_4^{шп}$ и $AlO_6^{шп}$) преобразуются в $MgO_4^{ФСП}$ и $AlO_4^{ФСП}$. Можно предположить, что судя по [Печерская и др., 2005] $MgO_4^{ФСП}$ и $AlO_4^{ФСП}$ преобразуются в $MgO_6^{БИ} + AlO_4^{БИ}$ через расплав. Видно, что описанный выше локальный уровень ТФС для состава $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ с участием природного кварца более сложен, чем векторный механизм для $KЧ^{Mg}$, реализованный в случае использования ТЭОС [Михайлов и др., 2007].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-05-00172).

Литература

Демина Т.В., Михайлов М.А. Образование бериллиевого индиалита при твердофазном взаимодействии в системе // Минералогический журнал. 1993. Т. 15. № 1. с. 61-70.

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А. Формирование бериллиевого индиалита в субсолидусной области при золь-гель методе подготовки прекурсора // Известия Сибирского отделения секции наук о земле РАЕН. «Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых». 2010. № 2 (37). С. 77-82.

Михайлов М.А. Создание фазовых портретов вещества – новое направление описания его структурных состояний с использованием понятий кристаллохимии // Тез. докл. XVII Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, С.-Пб, 2011, с. 54-55.

Михайлов М.А., Демина Т.В. Кристаллизация бериллиевого индиалита из собственного расплава в окислительных условиях // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 718-725.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$ // ЗРМО. 2007. № 7. С. 199-213.

Михайлов М.А., Козлов А.Н., Богданова Л.А., Демина Т.В. О роли расплава при твердофазных процессах // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле», Москва, 2009. С. 203.

Печерская С.Г., Михайлов М.А., Богданова Л.А., Пройдаков А.Г. Применение механической активации для твердофазного синтеза бериллиевого индиалита // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. с. 313-316.

О НОМЕНКЛАТУРНЫХ ВОПРОСАХ В ЧАСТИ СИСТЕМЫ «КОРДИЕРИТ - БЕРИЛЛИЕВЫЙ ИНДИАЛИТ - БЕРИЛЛ»

Демина Т.В., Богданова Л.А.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: deminat@igc.irk.ru

Интерес к соединениям структурной группы берилла {кордиерит (Корд, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) - бериллиевый индиалит (БИ, $Mg_2Al_2BeSi_6O_{18}$) – берилл (Б, $Al_2Be_3Si_6O_{18}$)} определяются наличием процессов порядка-беспорядка и твердых растворов: ограниченных с разрывом смесимости и *непрерывных* с проявлением *упорядочения* видообразующих атомов [Демина и др. 2002]. Фазовые взаимоотношения между рассматриваемыми соединениями в безводной системе при атмосферном давлении оцениваются по-разному. Так, [Borchert, e.a. 1970] утверждали, что между Б и индиалитом (И, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) существуют две области твёрдых растворов с разрывом смесимости, Н.Х. Валеев [1977] показал, что смесимости между Б и Корд нет, а [Hölscher, Schreyer, 1989] выявили области сосуществования двух фаз: гексагонального ВеМg-кордиерита ($Mg_2Al_2BeSi_6O_{18}$) и ромбического Мg-кордиерита. Наши исследования не выявили пока в районе Б проблем в номенклатурном отношении [Демина и др. 2000]. В части же системы обогащенной магнием при варьировании составами шихт и методами синтеза (раствор/расплав, расплав, твердофазные реакции) выявлено широкое поле твердых растворов состава 0-72% по миналу Корд, 6-92% по миналу БИ, 1-49% по миналу Б. На основании данных [Демина и др., 2003] и «правила 50%» [Никель, 1992] выделены четыре области (рис. 1): **I** - *разупорядоченных* БИ с $\Delta^3=0.00$, $2V=0^\circ$ и с интенсивными и хорошо разрешенными рефлексами на дифрактограммах, вид которых соответствует данным по гексагональному *разупорядоченному* БИ [Holzer, Schreyer, 1989]; **II** - *слабоупорядоченных* БИ с невысокой степенью ромбичности ($0.00 < \Delta \leq 0.14$, $0^\circ < 2V < 20^\circ$), рефлекссы дифрактограмм которых по сравнению с образцами из области **I** более уширенные менее разрешенные в области $2\theta=37-65^\circ$; **III** – *упорядоченных* бериллий содержащих кордиеритов (Ве-Корд) с $0.14 < \Delta < 0.26$, $20^\circ < 2V < 60^\circ$ и дифрактограммами близкими к стандартной картине ромбического упорядоченного Корд., **IV** - *разупорядоченных* гексагональных Ве-Корд с $\Delta=0.00$, $2V=0^\circ$. Близость дифрактограмм образцов областей **I** и **IV** позволили ранее [Михайлов и др. 2002] объединить их в одну область - БИ. Дальнейшие исследования твердофазных реакций в части

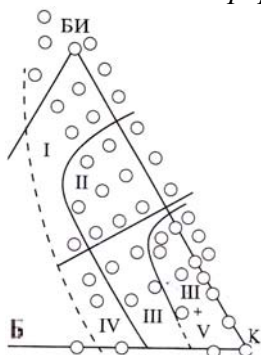


Рис. 1. Области I – IV. [Мамонтова, и др. 2006]

Рис. 2. Однотипные индивиды (1), зародившиеся в приповерхностном слое мелкозернистой (2) силикатной зоны слитков с содержанием ВеО в исходной шихте: 3% (а), 6% (б), 10% (в) и 15% (г).

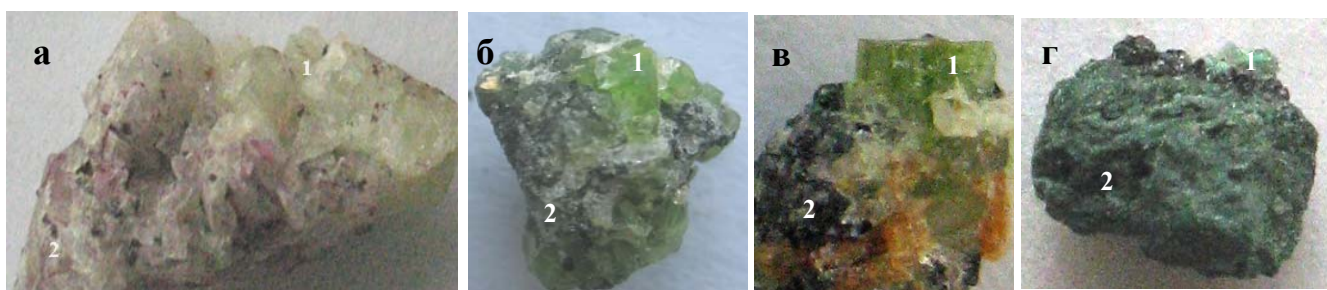


Рис.2. Однотипные индивиды (1), зародившиеся в приповерхностном слое мелкозернистой (2) силикатной зоны слитков с содержанием ВеО в исходной шихте: 3% (а), 6% (б), 10% (в) и 15% (г).

³Δ – характеризует степень упорядочения структуры [Myashiro, 1957]

системы «80%Корд + 20%Б» позволили выделить [Мамонтова, и др. 2006] область III+V, где совместно формируются Корд и Ве-Корд. *Задача:* уточнить эволюцию фазовых переходов БИ, Ве-Корд и Корд в части системы «Корд - БИ - Б», обогащенной магнием при их получении раствор-расплавным методом

Методика исследования. Исследуемые соединения получены в раствор-расплаве методом снижения температуры состава (Корд+MgF₂/CaCl₂), в который сверх 100% Mg₂Al₂Si₅O₁₈ добавляли ВеО (1.5, 3, 6, 10, или 15%) и 2%Cr₂O₃ [Демина, Михайлов, 1993]. Рентгеноструктурное исследование проводилось на рентгеновском дифрактометре BRUKER «ADVANCE» (CuK_α-излучение).

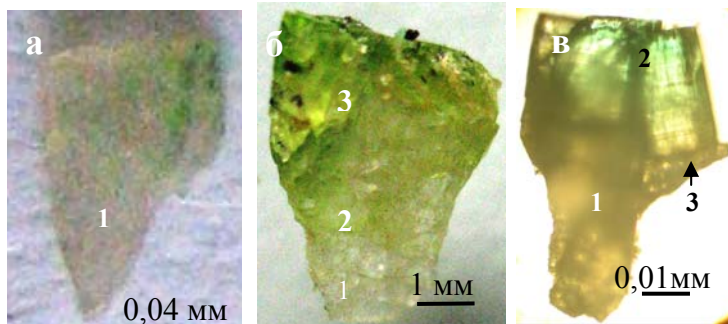


Рис.3. Одновершинки проб содержащие ВеО в шихте 6 (а, б) и 15% (в): а – И; б - зональный индивид; 1 –И, бесцветный, 2 – Ве-Корд; 3 – БИ; в - 1 – Корд (?); 2 - БИ; 3 – резкая граница между Корд и БИ.

жидкостей (силикатной и фторидной), что предопределило образование зональных слитков. В верхней рыхлой зоне сосредоточился почти весь селлаит (MgF₂) и гидрофилит (CaCl₂), а в нижней плотной мелкозернистой зоне «подложке» (рис.2) – основная часть Si, Al и Ве. Фазовый ее состав зависит от содержания ВеО в шихте (табл.): по мере увеличения ее количества в пробах происходит постепенная смена И(Δ= 0.00) → И(Δ= 0.15) → фаза И-Ве-Корд(Δ= 0.01-0.04) + БИ(Δ=0.01) → Корд (Δ=0.10)+БИ(Δ=0.00) + БИ(Δ=0.00) + Корд(?). Фаза И-Ве-К по углу 2Θ является промежуточной между И и Ве-Корд (рис. 4).

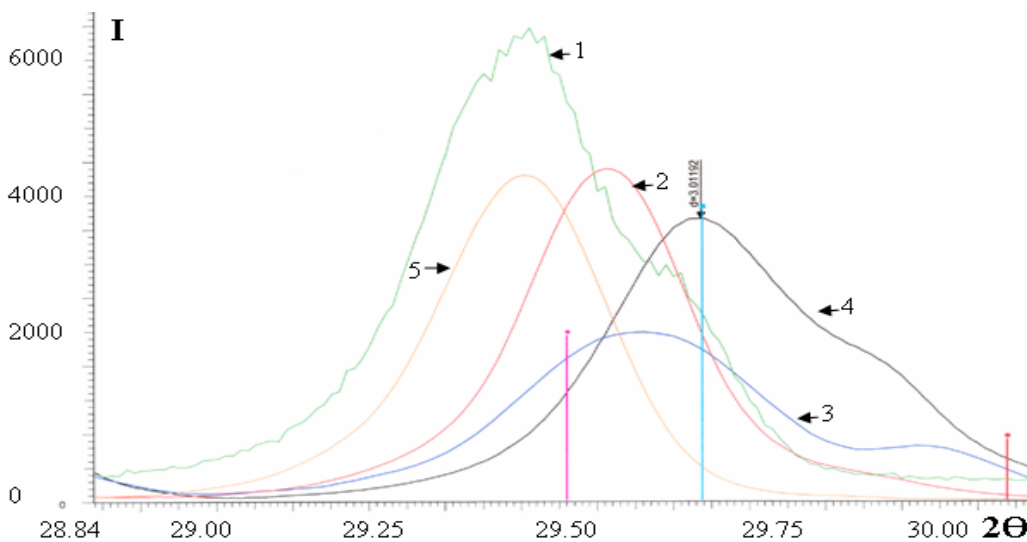


Рис.4. Рефлексы Корд (1), И (2), И-Ве-Корд (3), Ве-Корд (4), полученных р/р методом

и хризоберилл. Характерно, что огранка у кристаллов силикатной зоны практически отсутствует. Между верхней и нижней зонами выявлен *продуктивный* слой, где сформировались ограненные кристаллы БИ. Развивается БИ в виде одновершинных индивидов и двухвершинных (полногранных) кристаллов, которые разобщены пространственно между собой. Одновершинные сформировались в нижней, а полногранные в верхней более поздней части продуктивной зоны. Одновершинные индивиды имеют клиновидный облик (Рис.3) и формируются поэтапно. Первые – в приповерхностном слое силикатной зоны и некоторое

«ADVANCE» (CuK_α-излучение). В районе дифрактограммы 2Θ=29-30° проявления И, БИ или Ве-Корд фиксировались по соответствующему монопику, а Корд по характерному расщепленному пику. Величина Δ оценивалась по методике [Афонина и др., 1974]. Кристаллооптические исследования выполнены на поляризационных микроскопах МИН-8 и Альтами ПОЛАР-1.

Результаты. В исследованной системе проявилась ликвация, обеспечившая наличие двух

зафиксирована только визуально (рис. 3в), из-за малых размеров зерен (до 1мм) и незначительного их присутствия.

Подтверждение наличия Корд в пробе 402 задача будущих работ. В качестве примесных фаз присутствуют

селлаит, норбергит

время (до достижения поверхности силикатного слоя) растут совместно с ней, затем, проникая в продуктивную зону слитка, приобретают огранку (Рис.2а). Эти индивиды обычно серые или бесцветные. Более поздние образования отличаются от первых зональной окраской (рис. 3б-в), у основания – она серая на заключительных этапах роста – болотно или изумрудно зеленая.

Таблица. Смена фазового состава в зональных пробах.

Зоны роста	№ пробы/ВеО%; Δ				
	400/1,5	326/3	327/6	328/10	402/15
4	И, 0.14; БИ	Ве-Корд, 0.12; БИ	БИ, 0.17-0.30	БИ, 0.00	Б
3	И, 0.00	И, 0.15-0.19	БИ, 0.00-0.09	БИ, 0.00	БИ
2	И, 0.00	И, 0.10-0.14	Ве-Корд, 0.09-0,18	БИ, 0.00	
1	И, 0.00	И, 0.19	Ве-Корд, 0.00-0.03	БИ, 0.00	БИ
Под-ложка	И, 0.00	И, 0.15	И - Ве-Корд, 0.01-0.04; БИ, 0.01	Корд, 0.10; БИ, 0.00	БИ; К

Анализ одновершинников показал, что зарождение и смена фаз зависит от содержания ВеО в шихте (Табл.). Увеличение количества ВеО в среде обеспечивает смену фаз: И(Δ=0.00) → И(Δ=0.14-0.19) → Ве-Корд (Δ=0.10-0.12) → БИ (Δ=0.00) → БИ (Δ=0.17) → БИ (Δ=0.00). Количество Корд или его

разновидностей находится в обратной зависимости от доли ВеО в шихте: при 1,5-6% ВеО количество И и Ве-Корд порядка 15-20%, а в пробах с 10% – 3-5%, а с 15% – знаки. Полногранные кристаллы, полученные из составов с ВеО от 1,5 до 10%, описаны ранее [Демина, Михайлов 2000], где показано пирамидально-зональное строение их индивидов, смена состава от соединения близкого к Корд до БИ через промежуточные твердые растворы. Для индивидов, сформированных в среде содержащей 15% ВеО, характерны удлиненные гексагональные призмы, а их анатомия и смена состава подобна ранее описанным образцам.

Обсуждение. Соединения со структурой Б в исследованной системе сформировались спонтанно (полногранные кристаллы) и на затравку (одновершинники).

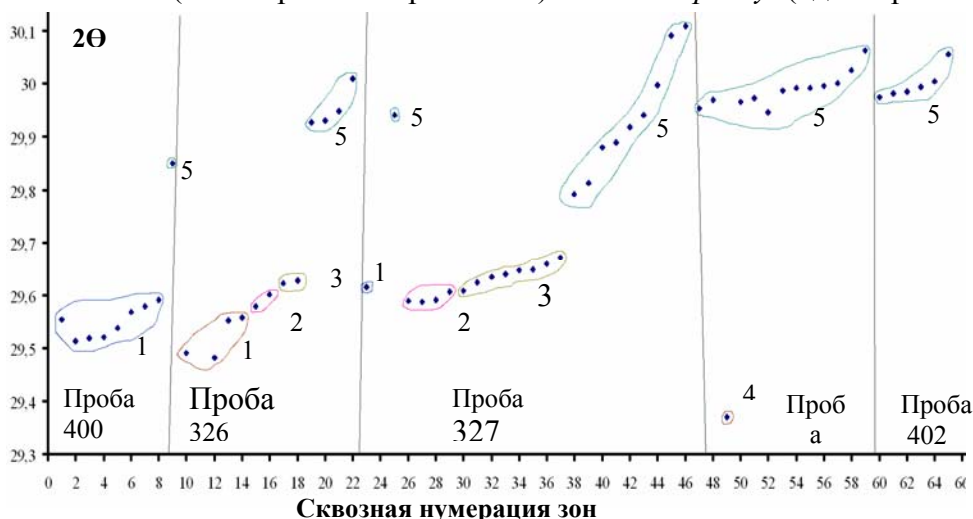


Рис. 5. Области формирования исследуемых фаз в зависимости от количества ВеО в среде

начальных этапов формирования одновершинных индивидов меняется (Рис. 4): в пробах 400, 326 и 327 от И через переходные композиции И-Ве-К и Ве-Корд к БИ, в пробах 328 и 402 Корд и БИ формируются без переходных фаз. Итак, в части системы «Корд - БИ - Б», обогащенной

магнием, кроме БИ сформировались *четыре* структурные разновидности кордиерита, что расширяет взгляд [Hölscher, Schreyer, 1989] на фазовый состав этой области. Выявленный набор фаз свидетельствует о наличии соотношений Ве, Al и Si, способствующих появлению наряду со слабо упорядоченными БИ и Ве-Корд, безбериллиевых И и Корд. Отметим, что области формирования разновидностей Корд при содержании ВеО в шихте 1,5-6% постепенно сдвигаются от 29.48° в область угла 2θ = 29.37°, а при высоком (10-15%) – резко перемещается в область *низких* углов 2θ = 29.37°, а формирование БИ сдвигается с области углов 2θ 29.85-29.01° к 29.987-30.062°. На графике четко виден разрыв смесимости между

БИ и областями развития разновидностей кордиерита. Это вполне согласуется с [Borchert, e.a. 1970] и нашими данными [Михайлов, 2002]. Однако, характер разрыва неоднозначен для исследованных соединений, он резко проявился в пробе 328 при формировании Корд, в остальных (400, 326 и 327) же отмечаются твердые растворы как на основе Ве-Корд, так и БИ, которые уменьшают расстояние между областями развития этих фаз. Для уточнения границ разрыва в области III+V (рис. 1) необходимо знание состава выявленных фаз, поэтому решение данной проблемы дело последующей работы.

Выводы. В части системы «Корд - БИ - Б», обогащенной магнием: 1) выявлены *четыре* структурные разновидности Корд; 2) показано, что разрыв смесимости между БИ и Корд (И) более резкий, чем между БИ и областями развития Ве-Корд; 3) установлен сдвиг областей формирования исследуемых фаз в зависимости от повышения (1.5→15%) содержания ВеО в исходных составах – разновидности Корд от $2\Theta = 29.48 \rightarrow 29.37^\circ \rightarrow$ резко в область низких углов 29.37° , а БИ с $2\Theta = 29.85-29.01^\circ \rightarrow$ в области углов $29.987-30.062^\circ$.

Литература

Афоница Г.Г., Безделкин В.В., Бобр-Сергеев А.А., Богданова Л.А. Количественное определение степени упорядоченности кордиеритов рентгеновским методом. // Ежегодник 1973. – Новосибирск: Наука, 1973. С. 315.

Валеев Н.Х. // Синтез, строение и некоторые свойства щелочноземельных берилловых стекол, Дис...канд. хим.н., 1977, Свердловск. – 212 с.

Демина Т.В., Михайлов М.А. Формирование соединений со структурой берилла при твердофазном взаимодействии и в некоторых расплавленных средах / Эксперимент в минералогии. – Черногловка: ИЭМ РАН. 1993, с. 154-189.

Демина Т.В., Михайлов М.А. Гексагональные соединения со структурой берилла: связь оптических аномалий с анатомией кристаллов // ЗВМО. 2000. № 5. С. 81-89.

Демина Т.В., Михайлов М.А. О факторах, определяющих упорядоченность соединений со структурой берилла // Тр. Междунар. симп. Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. ОМА–2002. ч. I. Сочи, сентябрь 2002 г. с.73-77.

Демина Т.В., Михайлов М.А., Печерская С.Г. Характер изменения структуры и физических свойств – основа для решения номенклатурных проблем // Тез. докл. III нац. Кристаллохимической конф. Черногловка, 2003. С. 63

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Богданова Л.А., Демина Т.В. Разрыв смесимости между кордиеритом и его Ве-содержащими структурными аналогами - следствие упорядочения Si, Al и Ве // Известия РАН. Серия физическая. 2006. Т. 70. №4. С. 595-597.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А. Упорядоченность и номенклатурные проблемы в структурном типе берилла // Тр. Междунар. симп. Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. О М А – 2002. ч. II. Сочи, сентябрь 2002 г. С. 22-24.

Никель Е.Х. Твердые растворы в номенклатуре минералов // ЗВМО. 1992. №4. С. 89.

Borchert W., Gugel E., Petzenhauer I. Untersuchungen im System Beryll-Indialith // N. Jb. Mineral. Mh., 1970. P. 385-388.

Holscher A., Schreyer W. A new synthetic hexagonal BeMg-cordierite, $Mg_2[Al_2BeSi_6O_{18}]$, and its relationship to Mg-cordierite // Eur. J. Miner. 1989. V. 1. P. 21-37.

Myashiro A. Cordierite-indialite relations. // Am. J. Sci. 1957. V. 255. № 1. P. 43-82.

О СТРУКТУРНОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ АМОРФНОГО ГЕЛЯ В Be-Mg-Al-СИЛИКАТ В СУБСОЛИДУСНЫХ УСЛОВИЯХ

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Дёмина Т.В., Богданова Л.А., Белозёрова О.Ю.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: svelta@igc.irk.ru

Проблема преобразования структуры при фазовых переходах – одна из актуальных проблем современной минералогии. К наиболее интересным объектам для исследований такого рода относится взаимодействие в субсолидусной области, где оказывается возможным формирование *кристаллического* конечного продукта из исходных (нередко *рентгеноаморфных*) веществ. Подобные процессы характерны для природных условий, однако, несомненным достоинством их экспериментального моделирования является возможность контроля влияющих на сложную систему факторов (P, T, C). Вопрос формирования Be-Mg-Al-силиката (бериллиевого индиалита, БИ) интересен с точки зрения координационного преобразования структурных элементов (полиэдров) и самоорганизации (упорядочения) этих элементов в процессе твердофазного синтеза (ТФС). Ранее установлено, что при спекании смеси сухих оксидов видообразующих элементов в стехиометричном соотношении, конечный продукт (БИ_{СТ}) образуется как результат нескольких процессов [Михайлов и др., 2007; Дёмина, Михайлов, 1993]. При этом предварительное измельчение шихты в шаровой мельнице значительно увеличило скорость последующих твердофазных реакций по сравнению с ранее применявшимся истиранием смесей исходных компонентов вручную [Печерская и др., 2005]. Предполагая, что увеличение дисперсности частиц прекурсора в ещё большей степени облегчит синтез БИ, в настоящей работе использован химический метод приготовления исходной смеси – золь-гель – по аналогии с кордиеритом [Аввакумов, Гусев, 1999; Sei et. al., 1997]. В основе этого метода лежит организация пространственной структуры целевого соединения, обеспечивающая увеличение скорости реакций за счёт чрезвычайно высокой дисперсности среды синтеза. Варьирование соотношения видообразующих компонентов в составе БИ показало, что отклонение от его идеальной стехиометрии, в частности, создание дефицита SiO₂, технологически целесообразно для выращивания крупных кристаллов этого соединения из собственного расплава [Михайлов, Дёмина, 2010].

Целью настоящей работы являлось выявление особенностей фазовых преобразований при кристаллизации БИ нестехиометричного состава в субсолидусной области в случае золь-гель метода подготовки исходной смеси.

Методика эксперимента

Исходными компонентами для получения БИ_{ЗГ} являлись кристаллогидраты: Be(NO₃)₂·4H₂O (х.ч.), Mg(NO₃)₂·6H₂O (ч.д.а.) и Al(NO₃)₃·9H₂O (ч.д.а.) и тетраэтоксисилан (C₂H₅O)₄Si (ос.ч.). Количества исходных компонентов рассчитывались из соотношения видообразующих элементов в формуле целевого соединения Mg_{1,81}Be_{1,09}Al_{2,27}Si_{5,84}O₁₈. Для получения ксерогеля БИ_{ЗГ} использовался вариант золь-гель синтеза, близкий к [Гусев и др., 2002; Колмогоров и др., 2006]. При температурах 825, 900, 950, 1015, 1190, 1250 и 1330 °С проводился отбор проб материала после изотермической выдержки (1 час). Продукт синтеза анализировался методами рентгеновского фазового анализа (РФА: дифрактометр D8 ADVANCE, Cu Kα-излучение, зеркало Гёббеля, I=40mA, U=45kV), дифференциально-термического анализа (ДТА: прибор синхронного термического анализа STA 449 Jupiter, атмосфера аргона, контроль качественного и количественного состава газовых продуктов термолитиза: квадрупольный масс-спектрометр Aelos), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА: микроанализатор Superprobe JXA-8200, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 1-10 мкм, время измерения 10 с., в расчёт вводилось исходно заданное количество бериллия 4.80мас.%) и кристаллооптики (поляризационный микроскоп Альтами

ПОЛАР-1). Для сопоставимости данных ДТА и реального режима ТФС ксерогеля нагрев образца в камере дериватографа проводился ступенчато: от 35 до 800 °С со скоростью 20°С/мин и от 800 до 1400 °С со скоростью 1 °С/мин.

Результаты

ДТА исследование аквагеля состава БИ_{3Г} показало потерю массы образцом на 76.8%. Удаление всех летучих соединений (H₂O, CO, CO₂, NO_x) из ксерогеля завершилось при T ≤ 700 °С. При дальнейшем нагреве проявился нечётко выраженный эндотермический эффект при 1348 °С (с сильной неравноплечностью пика), отвечающий плавлению исходного аквагеля БИ_{3Г}. Эти данные были уточнены для образца БИ_{3Г}, твердофазно спёченного при 1340°С. Здесь выявлены два эндотермических эффекта: в интервале температур 1270-1282° величиной 1.8 Дж/г (соотнесён с плавлением промежуточной ФСП, по аналогии с данными [Михайлов и др., 2009]), и в интервале 1353-1367 °С, величиной 31.4 Дж/г (плавление БИ_{3Г}).

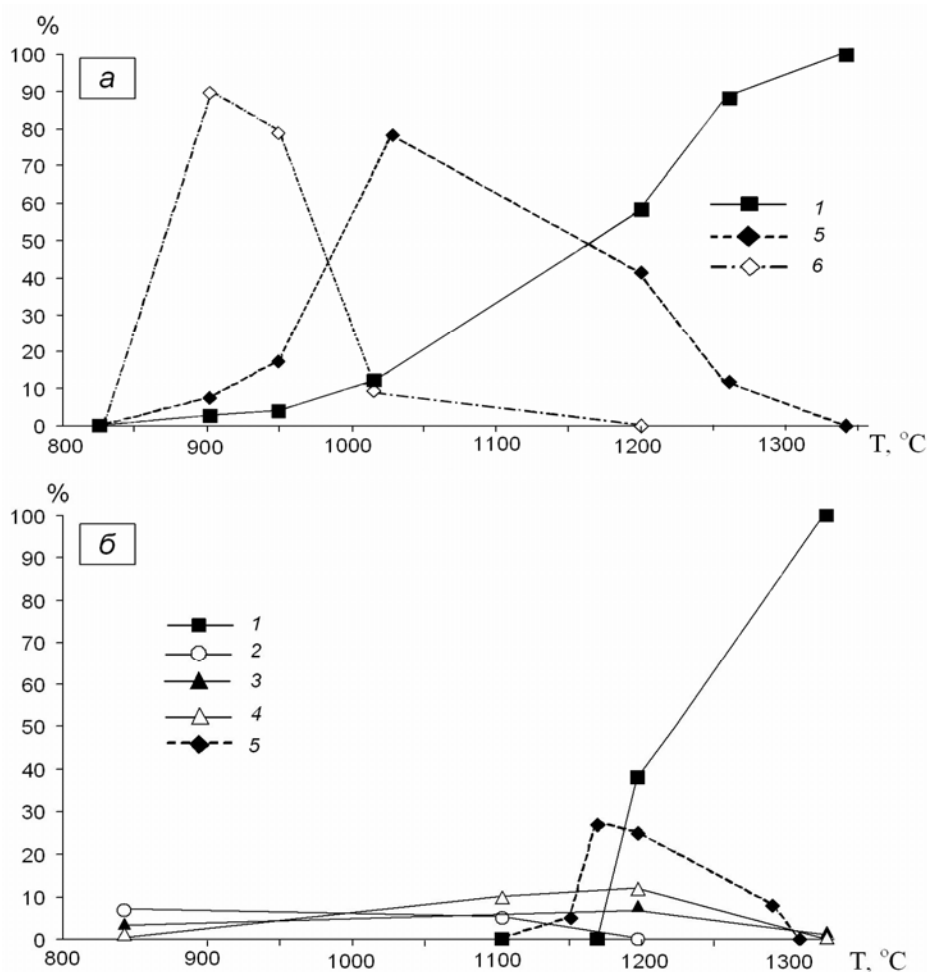


Рис. 1. Соотношение количеств кристаллических фаз при нагреве смесей: (а) – БИ_{3Г}; (б) – БИ_{СТ}. 1 - БИ, 2 - Mg₂SiO₄, 3 - MgSiO₃, 4 - BeAl₂O₄, 5 - ФСП, 6 - ФСКВ.

По данным РФА, исходный ксерогель характеризовался двумя размытыми рефлексамии на дифрактограмме в области углов 2Θ~12-35 и 37-43°, которые при нагреве до 825 °С трансформировались в единичный в области 2Θ~20-30°. Далее (T=900-950 °С) произошла практически полная раскристаллизация материала с образованием в основном фазы со структурой β-кварца (ФСКВ, d = 3.42, 1.85, 4.45) с примесью БИ и ФСП. Интервал выделения ФСКВ составил ~850-1050 °С (рис. 1а). Кристаллооптически выявлено, что при

900°C образовался спёк аллотриоморфных зёрен размером от 0.002 до 0.02 мм, диагностированных как ФСКВ (рис. 2а). По величине показателя преломления выделено две разновидности ФСКВ ($n_g=1.528$ и 1.542). Этим фазам предшествует образование двух типов стёкол с n_g ниже и выше 1.540. Расчёт результатов РСМА проводился на 18 атомов кислорода (для удобства сопоставления с составом конечного БИ_{3Г}). Составы полученных фаз укладывались в диапазон $Mg_{1.12}Be_{1.07}Al_{1.84}Si_{6.52}O_{18} - Mg_{2.95}Be_{1.11}Al_{2.05}Si_{5.43}O_{18}$.

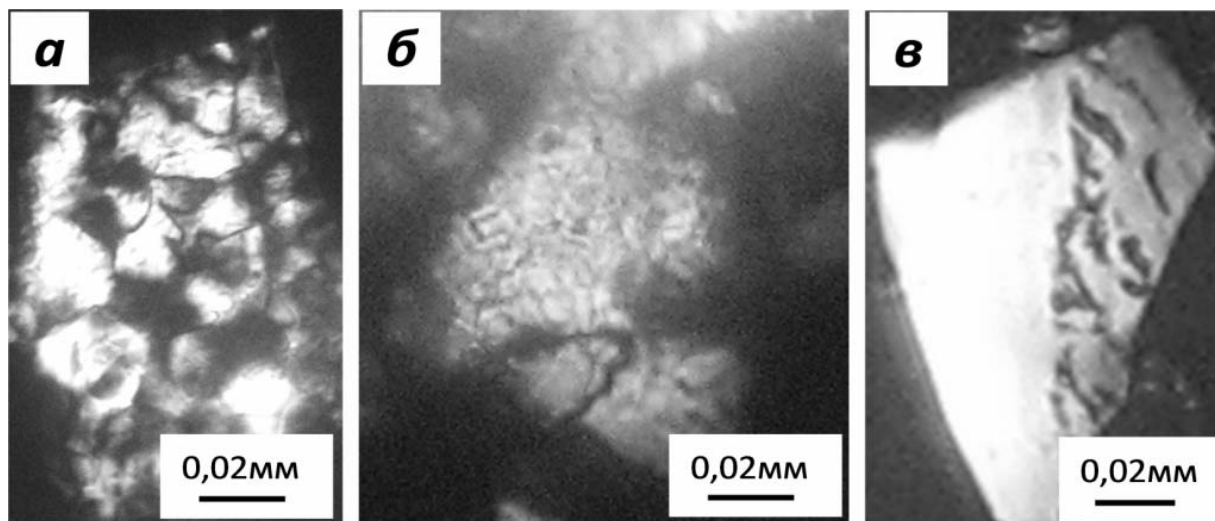


Рис. 2 Вид основных фаз на разных стадиях твердофазного синтеза (никколи +):
(а) – ФСКВ (900°C), (б) – ФСП (1015°C), (в) – БИ_{3Г} (1330°C).

При повышении температуры до 1015°C в продуктах синтеза развилась фаза со структурой петалита (ФСП, $d = 3.69, 3.62, 3.51$), а ФСКВ и БИ присутствовали в небольшом количестве (рис. 1а). Интервал выделения ФСП составил ~900-1300°C. Кристаллооптически ФСП представлена в виде мелких волокнистых выделений (до 0.006 мм в длину) внутри укрупняющихся зёрен двух ФСКВ (рис. 2б). Размер индивидов ФСП оказался слишком мал для корректного определения их состава с помощью РСМА. Значительный разброс содержания компонентов ($Mg_{1.64}Be_{1.09}Al_{2.26}Si_{5.94}O_{18} - Mg_{3.05}Be_{1.12}Al_{2.46}Si_{5.06}O_{18}$) свидетельствует о неоднородности исследованного образца.

При максимальной температуре синтеза ($T=1340^\circ C$) конечный продукт состоял практически полностью из БИ ($d = 2.97, 3.33, 3.09, 8.30, 4.04$), представленного довольно крупными кристаллами (до 0.1мм). В этой фазе также выделяются по показателю преломления два БИ (БИ1: $n_g=1.534$ и БИ2: $n_g=1.544$), (рис. 2в, светлое – БИ1, тёмное – БИ2, насыщенный ФСП). Подчеркнём, что БИ выделялся от начальных этапов ТФС (900°C) вплоть до окончания синтеза (1340°C). Пересчёт кристаллохимических формул на 18 кислорода (по общепринятой методике [Михайлов и др., 2007]) показал, что составы сформировавшихся БИ в среднем отвечают формулам: $Mg_{1.68}Be_{1.09}Al_{2.42}Si_{5.81}O_{18}$ $Mg_{1.80}Be_{1.09}Al_{2.25}Si_{5.87}O_{18}$.

Обсуждение результатов

Полученные результаты интересны в нескольких аспектах. Первый касается радикального отличия процессов твердофазного формирования БИ_{3Г} по отношению к БИ_{СТ}. Второй – осмысления перехода ФСКВ→ФСП→БИ как полиморфного.

Кардинальным отличием твердофазного процесса получения БИ_{3Г} является, во-первых, проявление в широком интервале температур ФСКВ – фазы, которая отсутствовала при формировании БИ_{СТ} (рис. 1). Во-вторых, обращает на себя внимание широкий интервал проявления ФСП по отношению к интервалу выделения этой фазы при кристаллизации БИ_{СТ} (рис. 1). В-третьих, возникновение БИ_{3Г} уже на начальных этапах синтеза (при 900°C), по сравнению с БИ_{СТ} (1180°C). На локальном уровне это можно представить как реализацию векторного механизма $MgO_4^{ФСКВ} + AlO_4^{ФСКВ} \rightarrow MgO_4^{ФСП} + AlO_4^{ФСП} \rightarrow MgO_6^{БИ} + AlO_4^{БИ}$.

Таким образом, можно констатировать резкое различие фазовых портретов (в терминологии [Михайлов, 2011]) субсолидусных областей формирования БИ_{3Г} и БИ_{СТ}.

Характер последовательной замены ФСКВ на ФСП и далее на БИ свидетельствует, по данным РФА, о полном преобразовании предыдущей фазы в последующую. Этот факт расценивается как реализация реконструктивного полиморфного перехода в рассматриваемом ряду. Причина такого перехода – кристаллохимическая. Она видится в пересыщенности структуры промежуточной ФСКВ катионами. Так, состав ФСКВ $Mg_{1.76}Be_{1.09}Al_{2.51}Si_{5.70}O_{18}$ соответствует формуле $Mg_{0.20}Be_{0.12}Al_{0.28}Si_{0.63}O_2$ при расчёте на два кислорода (как в структуре кварца). В последней формуле суммарное количество катионов равно 1.23, т.е. превышает теоретическое на 23%. Видимо, именно избыточные катионы Mg, Be, Al (более низкозарядные, чем Si), внедряясь в пустоты каркасной структуры ФСКВ, определяют её метастабильность и преобразование этой фазы в последующую. Таким образом, ФСКВ является фазой, квалифицированной Бюргером [Schreyer, Schairer, 1961] как «наполненная производная структура» (stuffed derivatives of silica structure).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00712).

Литература

Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 1999. – 166с.

Гусев А.А., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б. Механохимический синтез дисперсных материалов / Сборник тезисов Международной научной конференции «Кристаллизация в наносистемах», Иваново, 10-12 сентября 2002. С. 100.

Демина Т.В., Михайлов М.А. Формирование соединений со структурой берилла при твердофазном взаимодействии и в некоторых расплавных средах // Эксперимент в минералогии, Черногоровка: ИЭМ РАН. 1993. С. 154-189.

Колмогоров Ю.Г., Папета А.Ф., Павлушкина Т.К., Сапунар М.З., Морозова И.В., Хапов А.С., Воробьёв С.П., Лукоперова М.Г. Раствор для получения бесщелочного термостойкого стекла // Патент России № 2273607, публ. 2006.04.10, МПК С03В 8/02 (2006.01)

Михайлов М.А., Демина Т.В. Кристаллизация бериллиевого индиалита из собственного расплава в окислительных условиях // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 718-725.

Михайлов М.А. Создание фазовых портретов вещества – новое направление описания его структурных состояний с использованием понятий кристаллохимии // Мат-лы. XVII междунар. совещ. «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов». Санкт-Петербург: изд-во СПбГУ. 2011. С. 54.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы MgO-BeO-Al₂O₃-SiO₂ // ЗРМО. 2007. № 7. С. 199-213.

Михайлов М.А., Козлов А.Н., Богданова Л.А., Демина Т.В. О роли расплава при твердофазных процессах // Мат-лы IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». Москва: изд-во РГГРУ. 2009. С. 203.

Печерская С.Г., Михайлов М.А., Богданова Л.А., Пройдаков А.Г. Применение механической активации для твердофазного синтеза бериллиевого индиалита // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 313-316.

Schreyer W., Schairer J.F. Metastable solid solutions with quartz-type structures on the join SiO₂-MgAl₂O₄ // Zeitschrift für Kristallographie. 1961. Bd. 116. S. 30-82.

Sei T., Eto K., Tsuchiya T. The role of boron in a low-temperature synthesis of indialite (α -Mg₂Al₄Si₅O₁₈) by sol-gel process // J. of Mat. Sci., 1997. V. 32. P. 3013-3019.

О СОЗДАНИИ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ ВЕЩЕСТВА.

Михайлов М.А.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: mikmik@igc.irk.ru

В многогранной проблеме организации кристаллообразующих систем основными являются вопросы *дифференциации видообразующих элементов*⁴ при изменении Р-Т-условий и *структурных взаимоотношений* между возникающими при этом фазами. Рассматриваемая проблема, на наш взгляд, все еще находится на стадии накопления данных по конкретным (особенно многокомпонентным) системам и выработки методов исследования. Для адекватного отображения поведения конкретного равновесного вещества при изменении Т-Р-условий (т.е. вдоль *изоплеты*) нами развивается представление о его фазовом портрете. Под **фазовым портретом вещества** понимается описание локального, фазового и текстурного уровней организации элементов, составляющих это вещество. Можно выделить *мгновенный* фазовый портрет (отвечающий определенным Т и Р), *частные* портреты: а) *субсолидусной* или *надликвидусной* областей; б) определенного уровня, например, фазового. *Полным* фазовым портретом вещества для определенного Р можно считать описывающий формирование фаз на всех трех уровнях в субсолидусной и надликвидусной областях при постоянстве Р (т.е. в температурном интервале от возникновения новообразованных фаз ниже Т плавления до температуры, максимально достигнутой выше ее). Понятно, что полный фазовый портрет является *политермическим* и включает как *равновесное* соединение $A_k B_m D_n$, так и *метастабильные*, состоящие из видообразующих элементов А, В и D в различных количественно-качественных сочетаниях, определяемых Т-условиями при заданном Р.

На основе этих представлений получен *полный* фазовый портрет бериллиевого индиалита (БИст, идеальный состав $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$) для Р = 1 атм. Это соединение изначально привлекало ожидаемой вариативностью фазовых ассоциаций при создании фазового портрета, поскольку два его компонента (Mg и Al) способны менять свое координационное число (КЧ). *Методом проявления структуры расплава* (атм.⁵ Ат, метод Стокбаргера, $\Delta T^{распл/кр}=80-180^\circ/см$, $V_{кр}=0,53-0,60$ мм/ч [Михайлов и др., 2007, 2009а]) было выявлено, что в *надликвидусной* области с ростом температуры в расплаве БИст (предварительно синтезированного из стехиометричной смеси оксидов $2MgO \cdot BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, где SiO_2 - рентгенаморфный реактив) происходит *уменьшение* $KЧ^{Mg}$ при *увеличении* $KЧ^{Al}$ по *эстафетному механизму*: $MgO_6 + AlO_4 \rightarrow (MgO_6)_{1-x} + (MgO_4)_x + (AlO_4)_{1-y} + (AlO_6)_y$, [$0 < x \leq 1, 0 < y \leq 0,5$]. Такая трансформация катион-кислородных полиэдров (первичных

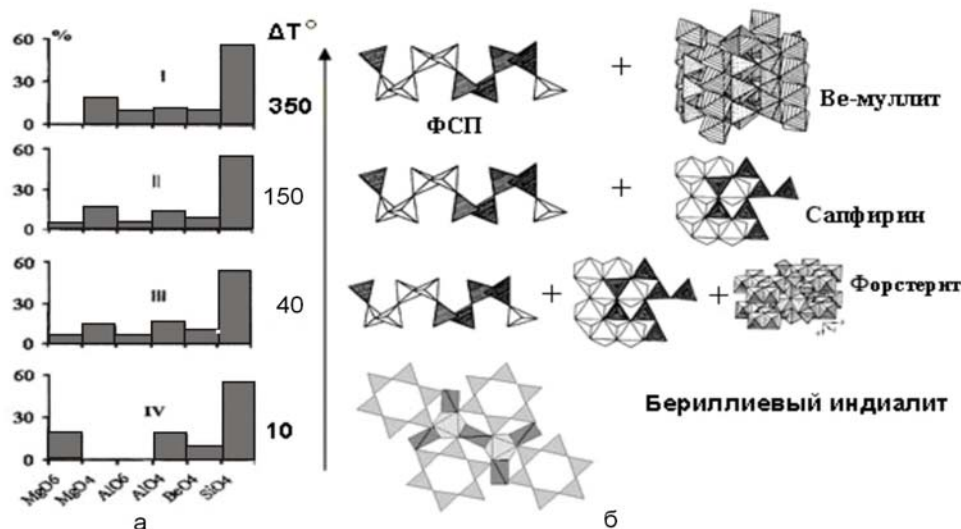


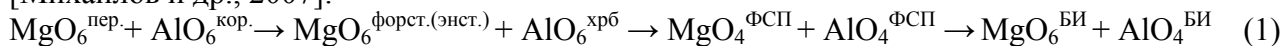
Рис. 1. Фазовые портреты расплава БИст на локальном (а) и фазовом (б) уровнях

⁴ - *видообразующим* называется химический элемент, без которого данный минеральный вид не существует [Фекличев, Титова, 1981], это в полной мере относится и к метастабильным фазам.

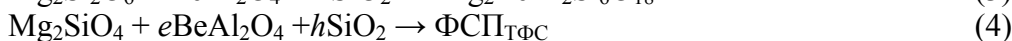
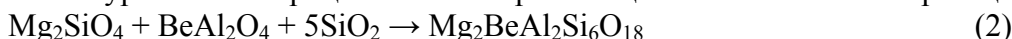
⁵ - атм. – сокращение слова «атмосфера», возд. атм. – воздушная атмосфера; $\Delta T^{распл/кр}$ – градиент температуры на границе расплав-кристалл, $V_{кр}$ – скорость кристаллизации.

строительных блоков фаз) расплава БИст вдоль изоплеты (рис. 1а) характеризует эволюцию его структуры на *локальном уровне*. Этот процесс на *фазовом уровне* отражает смену ассоциаций *метастабильных* структурных мотивов расплава (рис. 1б): БИст → фаза со структурой петалита (ФСР) + сапфирин + форстерит + кристобалит → ФСР + сапфирин → ФСР + Ве-содержащий муллит. На *текстурном уровне* выявлено, что рост перегрева расплава БИст, ликвировавшего в интервале $40^\circ \leq \Delta T^+ \leq 350^\circ\text{C}$, вызвал изменение морфологии ликватов, рождающих метастабильные ФСР: ячеистая → столбчатая → капельная [Михайлов и др., 2007].

В *субсолидусной* же области при твердофазном синтезе (ТФС) БИст из смеси сухих оксидов $2\text{MgO} \cdot \text{ВеО} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ {где MgO (пер.)⁶, ВеО (рам., частично бр.), Al₂O₃ (кор.) и SiO₂ (рам. реактив)} обнаружено, что при нагреве исходной шихты на *локальном уровне* реализуется *маятниковый механизм* для КЧ^{Mg} и *векторный* (однонаправленный) – для КЧ^{Al} [Михайлов и др., 2007]:



На фазовом уровне этот процесс отвечает реализации пяти химических реакций:



Сопоставление динамики выделения метастабильных фаз здесь вплоть до образования равновесного БИ (рис. 2) указывает на протекание частично перекрывающихся по температуре и времени реакций между промежуточными фазами, вызывающих соответствующие структурные преобразования.

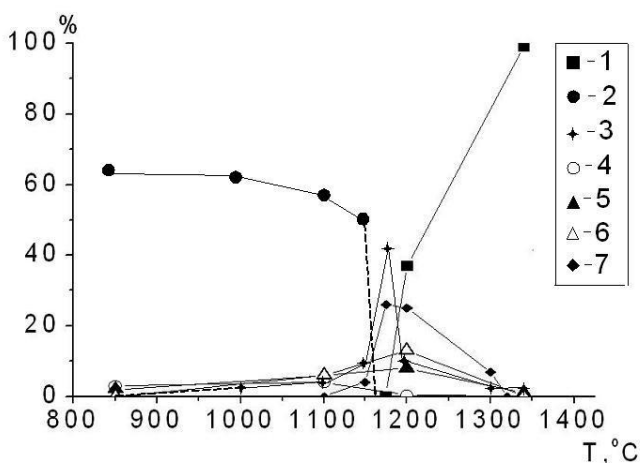


Рис. 2. Эволюция фазового состава продуктов ТФС при нагреве смеси $2\text{MgO} \cdot \text{ВеО} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (по [Михайлов и др., 2007] с дополнением). Обозначения: 1 – БИ; 2 – рентгенаморфная часть смеси; 3 – кристобалит; 4 – форстерит; 5 – энстатит; 6 – хризоберилл; 7 – ФСР.

Таким образом, установлено, что ФСР – при подходе к температуре плавления БИст как снизу, так и сверху – является главной фазой-донором структурных блоков для формирования

второго. При этом гофрированные сетки ФСР преобразуются в кольцевой силикат БИ {каркас из слоев дискретных шестичленных колец Si₆O₁₈, перемежающихся с плоскими крупноячеистыми непрерывными сетками из чередующихся октаэдров MgO₆ и тетраэдров AlO₄ (ВеO₄), соединенных ребрами [Михайлов и др., 2009б]}. Частичное «перекрывание» составов реальных БИ {Mg_{1.81}Ве_{1.00}Al_{2.30}Si_{5.89}O₁₈ – Mg_{1.96}Ве_{1.11}Al_{2.25}Si_{5.78}O₁₈} и ФСР {Mg_{1.24}Ве_{0.76}Al_{2.07}Si_{6.36}O₁₈(Fe_{0.01}Ca_{0.03}Na_{0.12}K_{0.14}) – Mg_{1.91}Ве_{1.00}Al_{1.90}Si_{6.04}O₁₈•(Fe_{0.03}Ca_{0.02}Na_{0.13}K_{0.06})} подтверждает взаимность структурных преобразований этих фаз друг в друга, что *дополняет* описанные выше частные фазовые портреты БИст в надликвидусной и субсолидусной областях.

Кристаллизация расплава нестехиометричного БИ*нест-1* (возд. атм.², метод Штебера, $\Delta T^{\text{распл/кр}} = 5^\circ/\text{см}$, $V_{\text{кр}} = 0.61 \text{ мм/ч}$), предварительно синтезированного твердофазно из смеси

⁶ - в работе приняты следующие сокращения: пер. – периклаз, кор. – корунд, бр. – бромеллит, фор. – форстерит, энст. – энстатит, хрб – хризоберилл, крб – кристобалит, рам. – рентгенаморфный

сухих оксидов $1.81\text{MgO} \cdot 1.09\text{BeO} \cdot 1.14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.84\text{SiO}_2$ (где SiO_2 – рам.³ реактив), завершилась с фазовым портретом другого типа. Так, рост первичного слоя *БИНест* состава $\text{Mg}_{1.79}\text{Cr}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{Be}_{1.06}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{5.83}\text{O}_{18} \cdot \text{Na}_{0.07}$ (на затравке кордиерита) прервался формированием ассоциации: 85% фазы со структурой β -кварца (ФСКВ, состава $\text{Mg}_{0.18}\text{Be}_{0.12}\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.66}\text{O}_2$ - $\text{Mg}_{0.20}\text{Be}_{0.12}\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.70}\text{O}_2$) + 15% ФСП. Близость реальных составов *БИНест* и ФСКВ ($\text{Mg}_{1.79}\text{Fe}_{0.01}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.22}\text{Si}_{5.88}\text{O}_{18} \cdot \text{Na}_{0.03}$ в пересчете на 18 кислорода) позволяет предположить реализацию здесь реконструктивного полиморфного перехода: *БИ* → ФСКВ. Превышение суммы катионов в структуре ФСКВ ($\Sigma_{\text{кат.}}=1.27$ форм. ед., по данным рентгеноспектрального микроанализа, РСМА) по отношению к материнской формуле SiO_2 (1.00 форм. ед. в идеале) говорит о том, что ФСКВ, как отражение основной кристаллической ассоциации полиэдров MgO_4 , BeO_4 , AlO_4 и SiO_4 расплава, является «начинённой производной силикатной структурой» («stuffed derivatives of silica structure») по Бюргеру [Дэна и др., 1966]. Вероятнее всего, эта «начинка» (1.27 форм. ед. ~ 27 отн.%) состоит из полиэдров MgO_4 и части BeO_4 .

Реальность таких полиморфных переходов в наиболее полном и ясном виде выявилась при оценке результатов ТФС^{ТЭОС} *БИНест-1* из прекурсора, отвечающего составу $1.81\text{MgO} \cdot 1.09\text{BeO} \cdot 1.14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.84\text{SiO}_2$, приготовленного золь-гель методом, где источником кремнезема служил ТЭОС $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}\}$ [Мамонтова и др., 2012]. Рентгенофазовый анализ продуктов ТФС^{ТЭОС} *БИНест-1* (рис. 3) показал кардинальное отличие его фазового портрета по отношению к твердофазным взаимодействиям в смеси $2\text{MgO} \cdot \text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (рис.2).

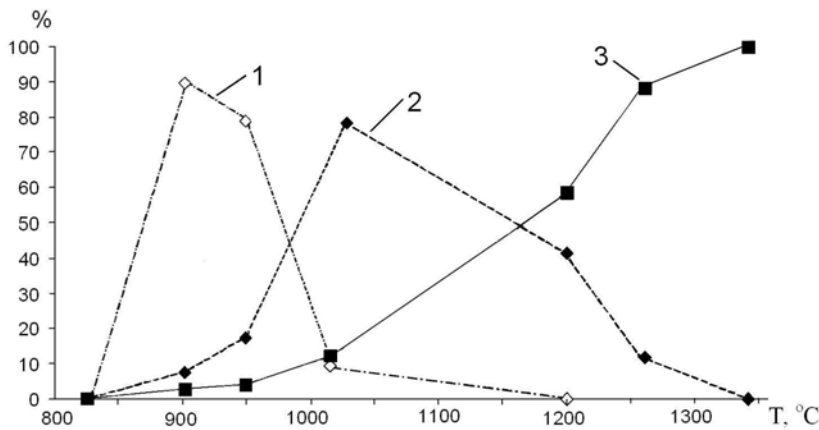


Рис. 3. Фазовый портрет формирования *БИНест-1* в субсолидусной области (на фазовом уровне) из смеси $1.81\text{MgO} \cdot 1.09\text{BeO} \cdot 1.14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.84\text{SiO}_2$ при ТФС^{ТЭОС}. Обозначения: 1 – ФСКВ, 2 – ФСП, 3 – БИ

Видно, что промежуточный рентгенаморфный ксерогель, сформировавшийся в ТФС^{ТЭОС} к 825°C, далее эволюционирует по наиболее полной схеме: ФСКВ → ФСП → БИ – практически без примесных фаз. Последнее позволило более обоснованно предположить реализацию реконструктивного полиморфного перехода в рассмотренном ряду структур (рис. 4). Исследование составов этих фаз с помощью РСМА подтвердило такую гипотезу и показало, что метастабильные ФСКВ и ФСП здесь также являются «начинёнными производными структурами». Так, в ФСКВ состава $\text{Mg}_{0.19}\text{Be}_{0.12}\text{Al}_{0.24}\text{Si}_{0.67}\text{O}_2$ сумма катионов превышает необходимое для этой структуры значение на 0.22 форм. ед. (~ 22 отн.%). Это, видимо, также порождено внедрением всего магния и части бериллия в полости рассматриваемой структуры (рис. 4). Отметим, что для ФСП (состава $\text{Mg}_{1.68}\text{Be}_{0.62}\text{Al}_{1.27}\text{Si}_{2.89}\text{O}_{10}$ и $\text{Mg}_{1.09}\text{Be}_{0.61}\text{Al}_{1.39}\text{Si}_{3.10}\text{O}_{10}$) превышение суммы катионов меньше почти на порядок (~ 3,7 - 4,7 отн. %), чем в ФСКВ [Мамонтова и др., 2012]. Локальный уровень преобразований ФСКВ → ФСП → БИ может быть выражен схемой:

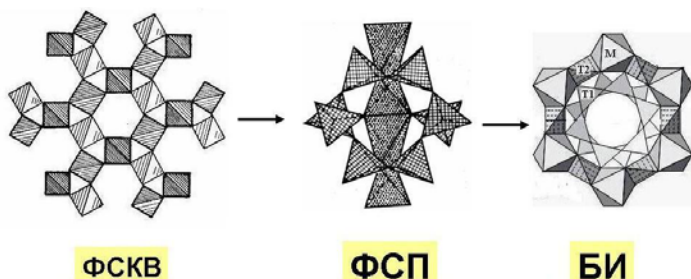
$$\text{MgO}_4^{\text{ФСКВ}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСКВ}} \rightarrow \text{MgO}_4^{\text{ФСП}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСП}} \rightarrow \text{MgO}_6^{\text{БИ}} + \text{AlO}_4^{\text{БИ}} \quad (7)$$


Рис 4. Схема реконструктивного полиморфного преобразования структуры ФСКВ → ФСП → БИ при ТФС^{ТЭОС}. Полиэдры в БИ: М - октаэдр MgO_6 , Т1 и Т2 – кольцевой и межкольцевой тетраэдры, соответственно.

Таким образом, частный фазовый портрет *БИнест-1* (при использовании ТЭОС как компонента субсолидусной области) может быть представлен в виде блок-схемы (рис. 5).

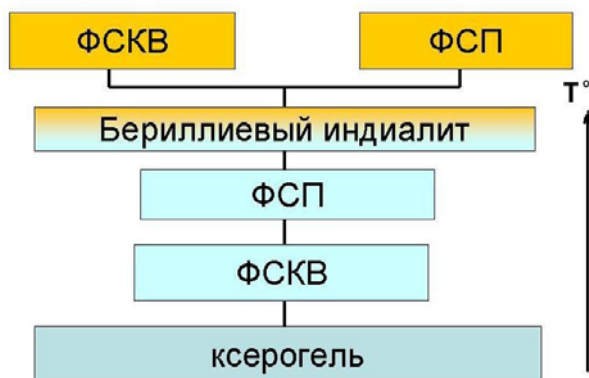


Рис. 5 Частный фазовый портрет формирования *БИнест-1* (на фазовом уровне)

Итак, примеры различных фазовых портретов образования БИ позволяют говорить о многовариантности процессов формирования этого вещества как «снизу», в субсолидусной области (в зависимости от выбранных прекурсоров), так и «сверху» (при кристаллизации из расплава). Последнее свидетельствует о наличии

в расплавах, из которых формируются БИ в системе «БИ – кордиерит (Корд, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) - берилл (Б, $Al_2Be_3Si_6O_{18}$)», областей, контрастно различающихся по строению на фазовом и, соответственно, на локальном уровнях даже при относительно небольших вариациях соотношения видообразующих компонентов в исходных шихтах.

Исследование строения расплавов над всей областью проявления БИ в системе «БИ – Корд – Б» (с полным набором соотношений видообразующих компонентов) позволит представить эту неоднородность в исчерпывающем виде. Под «полным набором» понимается совокупность составов твердых растворов на основе БИ, которым на поверхности ликвидуса отвечают экстремумы. Отметим, что БИст отвечает минимум ($T_{пл} = 1360^\circ C$), *БИнест-1* – максимум ($1371^\circ C$). Наличие других экстремумов на рассматриваемой поверхности, отвечающих иным нестехиометрическим составам ($T_{пл}, ^\circ C$): $1371^{max} - (75\%БИ + 16,7\%Корд + 8,3\%Б)$, $1369^{min} - (63,3\%БИ + 24,29\%Корд + 12,41\%Б)$, $1421^{min} - (55\%Корд + 45\%Б)$, $1443^{max} - (60\%Корд + 40\%Б)$, $1387^{min} - (66,7\%Корд + 33,3\%Б)$ – и значительные вариации величин $T_{пл}$ позволяют предположить большее разнообразие частных фазовых портретов надликвидусной области системы «БИ – Корд – Б», чем известно до настоящего времени.

Знание фазовых портретов, кроме фундаментального значения, позволяет выбрать оптимальный путь получения целевых кристаллов различных веществ путем твердофазного синтеза и из собственных расплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00712).

Литература

Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии. Т. III. Минералы кремнезема. – М.: Мир, 1966. – 430 с.

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозёрова О.Ю., Богданова Л.А. О структурных переходах от ксерогеля к бериллиевому индиалиту при твердофазном синтезе // Мат-лы Междунар. минерал. семинара «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества», Сыктывкар. 2012. С. 284-286.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$ // ЗРМО. 2007. № 7. С. 199-213.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозерова О.Ю. Метод описания структуры и эволюции силикатных расплавов на трех иерархических уровнях (локальном, фазовом и текстурном) // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле», Москва, 2009а. С. 202.

Михайлов М.А., Рождественская И.В., Баннова И.И и др. Особенности структуры и изоморфные замещения в Cr-Mg-содержащих бериллах и Cr-бериллиевом индиалите, полученных раствор-расплавным методом // Кристаллография. 2009б. Т. 54. № 2. С. 231-238.

Фекличев В.Г., Титова Л.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов // Диагностика и диагностические свойства минералов. – М.: Наука. 1981. – 248 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИКРЕМНИЯ РАЗЛИЧНОГО ИСХОДНОГО СОСТАВА

Пресняков Р.В.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: ropr@igc.irk.ru

В настоящее время мультикристаллический кремний по праву считается базовым материалом для солнечных элементов наземного применения, электрофизические свойства которого имеют сложно предполагаемую корреляцию с физико-химическими условиями его получения вообще, и особенностями дефектно-примесного взаимодействия, в частности [Buonassisi, 2006]. Наличие примесей обусловлено переходом на более дешёвые источники исходного сырья в связи с бурным ростом солнечной энергетики. Основным из них является металлургический кремний от процесса карботермического восстановления, рафинированный в конденсированном состоянии – флюсование, барботирование, выщелачивание, и получение мультикремния направленной кристаллизацией в том числе (рис. 1).

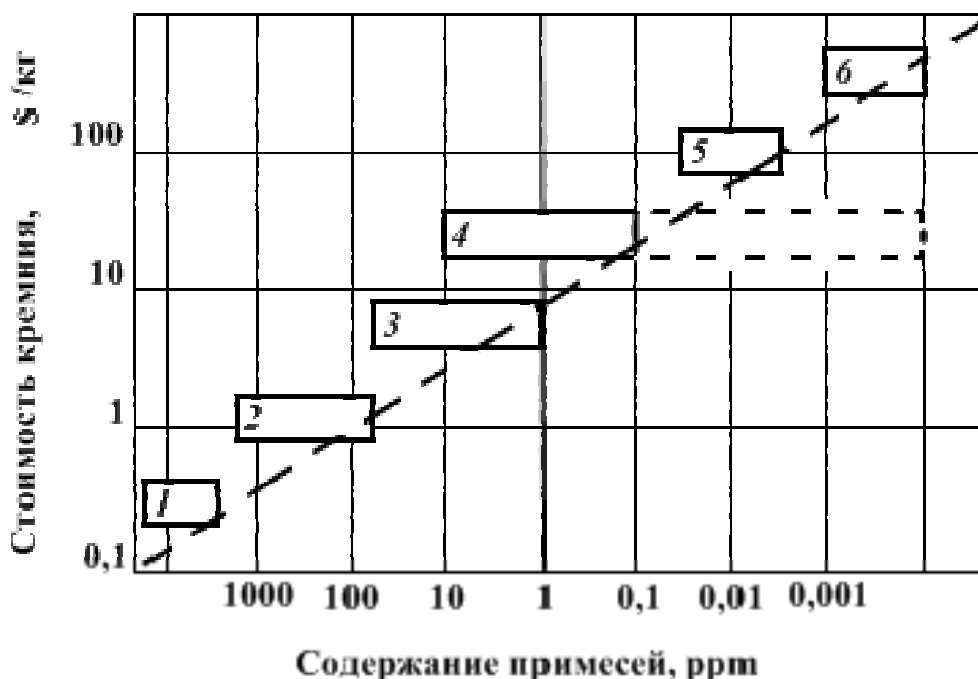


Рис. 1. Влияние степени очистки металлургического кремния на его стоимость:

- 1 – металлургический кремний,
- 2 – рафинированный кремний HP1,
- 3 – рафинированный кремний HP2,
- 4 – кремний для солнечной энергетики,
- 5 – монокристаллический кремний,
- 6 – поликристаллические стержни полупроводникового кремния (от процесса восстановления хлорсиланов)

Предварительные данные показали, что при увеличении общего содержания переходных примесей группы железа (Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni) в исходном сырье от 6 ppm до 18 ppm не происходит резкого снижения значений подвижности (μ) носителей заряда в мультикремнии (табл. 1). Это говорит о том, что их исходная концентрация в указанном интервале не является критичной. При снижении исходного содержания примесей, снижается эффективность рафинирования кремния направленной кристаллизацией, поскольку в среднем трёхкратно возрастают их эффективные коэффициенты распределения

(табл. 2). Оптимальное дополнение процесса выращивания таким подходом, как инженерия дефектов в кремнии за счёт термической обработки [Hong-jun, 2011; Buonassisi, 2005], в пределах её физических возможностей позволяет перейти на рафинированный кремний более низкого качества (HP1).

Таблица 1. Сравнение параметров* электропроводности прямоугольных образцов мультикремния до и после термообработки

Слиток	ρ , Ом·см		R, см ³ /Кл		μ , см ² /(В·с)		n, см ⁻³	
	после роста	1200°С-3ч	после роста	1200°С-3ч	после роста	1200°С-3ч	после роста	1200°С-3ч
№1 (низ)	0.22	0.24	39	42	175	175	$1.6 \cdot 10^{17}$	$1.5 \cdot 10^{17}$
№1 (верх)	0.18	0.17	28	35	158	205	$2.2 \cdot 10^{17}$	$1.8 \cdot 10^{17}$
№2 (низ)	0.66	0.67	167	157	254	234	$3.7 \cdot 10^{16}$	$4.0 \cdot 10^{16}$
№2 (верх)	0.5	0.49	113	101	226	205	$5.4 \cdot 10^{16}$	$6.2 \cdot 10^{16}$

* ρ – удельное сопротивление, R – коэффициент Холла, μ – подвижность, n – концентрация носителей заряда

Таблица 2.

Сравнение эффективных коэффициентов распределения примесей в кремнии при направленной кристаллизации

Слиток	Fe	Ni	V	Ti	Cr	Mn	Co
№1 ($\rho \geq 0.2$ Ом·см)	0.06	0.15	0.0015	0.1	0.04	0.03	0.0003
№2 ($\rho \geq 0.5$ Ом·см)	0.2	0.3	0.007	0.45	0.12	0.15	0.001

Литература

Buonassisi T., Istratov A. A., Pickett M. D., Marcus M.A., Cizek T.F., Weber E.R. Metal precipitation at grain boundaries in silicon: dependence on grain boundary character and dislocation decoration // Applied Physics Letters, 2006, V.89, №4. 042102; <http://dx.doi.org/10.1063/1.2234570> (3 pages).

Buonassisi T., Istratov A.A., Marcus M.A., Lai B., Cai Z., Heald S.M., and Weber E.R. Engineering metal-impurity nanodefects for low-cost solar cells // Nature Materials. 2005. N 4. P. 676-679.

Hong-jun Wu, Wen-hui Ma, Xiu-hua Chen, Yong Jiang, Xiang-yang Mei, Cong Zhang, Xing-hui Wu. Effect of thermal annealing on defects of upgraded metallurgical grade silicon // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2011. V. 21. N6. P. 1340-1347.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агафонов Л.В.	55	Кислов Е.В.	59	Радомская Т.А.	29
Айриянец Е.В.	42	Ковязин С.В.	268	Развозжаева Э.А.	103, 113, 121
Акимов В.В.	256	Козаченко И.В.	46	Редин Ю.О.	114
Акинфиев Н.Н.	241	Колонин Г.Р.	254	Романов В.А.	117, 137
Алексеев В.Ю.	20	Колотилина Т.Б.	97, 127	Романова А.С.	121
Алмаз Я.А.	4	Кондратьева Л.А.	12	Романова Т.И.	67
Ананьев Ю.С.	8	Копылов М.И.	63	Росляков Н.А.	46, 51
Андрулайтис Л.Д.	158	Копылова Ю.Г.	67	Рычагов С.Н.	123, 247
Анисимова Г.С.	12	Коробейников А.Ф.	71	Рязанцева О.С.	158
Аношин Г.Н.	161	Королева О.Н.	211	Салаев А.В.	29
Артименко М.В.	169	Костин А.В.	75, 79	Серёткин Ю.В.	234
Астраханцева О.Ю.	172, 176	Костроваицкий С.И.	165	Сидоров А.А.	20
Бабкин Д.Н.	256	Кох К.А.	234	Симонов В.А.	127
Барабашева Е.Е.	141	Кравцова Р.Г.	82, 264	Смагунов Н.В.	256
Белозерова О.Ю.	162, 284	Кузнецов Г.В.	268	Смирнова О.К.	202
Беляев Г.М.	180	Кузнецова Л.Г.	4	Соколов С.В.	129, 156
Белянин Д.К.	42	Куимова Н.Г.	215	Соколова Т.С.	251
Бенедюк Ю.П.	97, 127	Куликова З.И.	82, 87	Солдатова Е.А.	67
Битейкина Р.П.	254	Lebedev V.I.	91	Солодилова В.В.	133
Богданова Л.А.	276, 280, 284	Lebedeva M.F.	91	Спиридонов А.М.	4, 103, 113,
Брюханова Н.Н.	103, 184	Левицкий В. И.	133		137
Будяк А.Е.	103, 113, 184	Липко С.В.	256	Степанов И.И.	123
Бурдельная Н.С.	188	Литасов К.Д.	219, 223, 260	Степанчикова С.А.	254
Бушнев Д.А.	188	Лобанов С.С.	223, 260	Стремецкая Е.О.	141
Бычинский В.А.	184, 191, 198,	Мазуров М.П.	94	Ступаков С.И.	127
	211, 244	Макагон В.М.	162	Суворова Л.Ф.	165
Васильев В.И.	194	Макарова Ю.В.	129	Тайсаев Т.Т.	145
Васильев Ю.Р.	94	Макрыгина В.А.	148	Таусон В.Л.	256
Вилор Н.В.	207	Максимюк И. Е.	26	Тимина Т.Ю.	268
Виниченко П.В.	16	Мамонтова С.Г.	276, 284	Титов А.Т.	94
Власова В.Н.	29	Медведев В.Я.	226	Томиленко А.А.	268
Волков А.В.	20	Меньшиков В.И.	256	Тупицын А.А.	211
Ворошилов В.Г.	22	Мехоношин А.С.	97, 127	Федоров А.М.	148
Гаврилова С.П.	26	Мионов А.Г.	42	Филенко Р.А.	272
Глазунов О.М.	29	Михайлов М.А.	276, 284, 288	Фурукава Й.	260
Глушкова Е.Г.	33	Михалицына Т.И.	99	Хрусталеv В.К.	152
Головных Н.В.	198	Мокеев М.В.	188	Чанышев А.Д.	260
Гончаров А.Ф.	223	Мухетдинова А.В.	191	Чернышов А.И.	71
Горячев Н.А.	37	Наумов В.А.	51	Чижова И.А.	20
Гусева Н.В.	67	Немеров В.К.	103	Чудненко К.В.	176, 198, 230,
Давлетбаев Р.Г.	247	Немировская Н.А.	42		264, 268
Демина О.И.	276	Никифорова З.С.	33	Шарапов В.Н.	268
Демина Т.В.	276, 280, 284	Нуждаев А.А.	123	Шацкий А.Ф.	219, 260
Дорогокупец П.И.	251	Остапенко Н.С.	106	Шириносова Г.П.	254
Дорошков А.А.	97	Отани Е.	219, 260	Шихова А.В.	94
Ерёмин О.В.	202, 272	Павлов С.Х.	230	Щегольков Ю.В.	247
Жмодик А.С.	42	Павлова Л. А.	133, 207	Эпова Е.С.	202, 272
Жмодик С.М.	42, 46, 55	Павлова Л.М.	215	Юргенсон Г.А.	202, 272
Завадич Н.С.	133	Пальянова Г.А.	234, 264	Юрченко Ю.Ю.	156, 180
Заякина С.Б.	161	Пархоменко И.Ю.	256	Юсупов Д.В.	215
Зорина Л.Д.	87, 137, 241	Покалюк В.В.	238	Яковлев Д.А.	165
Иванова Л.А.	226	Пресняков Р.В.	292	Баяраа Батхшииг	109
Казьмин Л.А.	207	Прокофьев В.Ю.	241	Очир Гэрэл	109
Калинин Ю.А.	51	Прокофьева А.В.	241		
Квасов Г.А.	46	Пустовойтова И.В.	63		
Киселева О.Н.	42, 55	Пшеничкова Н.А.	244		

СОДЕРЖАНИЕ

• ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАГЕНИЯ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ГИС-ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ И ОЦЕНКЕ РУДНЫХ РАЙОНОВ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ	
<i>Алмаз Я.А., Кузнецова Л.Г., Спиридонов А.М.</i> Перспективы создания базы данных площади редкометалльного рудопроявления	4
<i>Ананьев Ю.С.</i> Особенности распределения редкоземельных элементов в метасоматитах и рудах золоторудных месторождений в черносланцевых толщах Западной Калбы	8
<i>Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А.</i> Вариативность состава самородного золота как отражение контрастности минерализации месторождения	12
<i>Виниченко П. В.</i> Роль живой материи в рудообразовании	16
<i>Волков А.В., Чижова И.А., Сидоров А.А., Алексеев В.Ю.</i> Вариации золото-серебряных отношений в эпитермальных месторождениях вулканогенных поясов и зонах активизации, задачи для ГИС-анализа	20
<i>Ворошилов В.Г.</i> Рудогенные геохимические поля и кольцевые структуры	22
<i>Гаврилова С. П., Максимюк И. Е.</i> История магматизма и рудообразования на примере молибден-медно-порфирирового месторождения Эрдэнэт (Монголия)	26
<i>Глазунов О.М., Радомская Т.А., Салаев А.В., Власова В.Н.</i> Сопоставление геохимии гипербазит-базитовых массивов докембрийских террейнов в южном обрамлении Северо-Азиатского кратона	29
<i>Глушкова Е.Г., Никифорова З.С.</i> Минералого-геохимические особенности россыпного золота из гидротермально-метасоматических зон Южно-Угуйского района	33
<i>Горячев Н.А.</i> Типизация золотого оруденения для целей ГИС	37
<i>Жмодик С.М., Миронов А.Г., Немировская Н.А., Белянин Д.К., Айриянц Е.В., Киселева О.Н., Жмодик А.С.</i> Минералого-геохимические особенности металлоносных черных сланцев и углеродизированных ультрабазитов Восточного Саяна	42
<i>Жмодик С.М., Росляков Н.А., Козаченко И.В., Квасов Г.А.</i> Моделирование и ГИС-технологии при перспективной оценке золоторудных районов Восточного Забайкалья	46
<i>Калинин Ю.А., Росляков Н.А., Наумов В.А.</i> Роль криогенеза в аутигенном образовании золота	51
<i>Киселева О.Н., Жмодик С.М., Агафонов Л.В.</i> Платинометалльная минерализация в хромитовых рудах офиолитов Восточного Саяна (Оспинско-Китойский и Харанурский районы)	55
<i>Кислов Е.В.</i> Геолого-генетическая модель рудно-магматических систем рифейских рифтогенных ультрамафит-мафитовых комплексов с платинометалльно-медно-никелевым оруденением	59
<i>Копылов М.И., Пустовойтова И.В.</i> Оловорудные и золоторудные магматические системы Приамурья	63
<i>Копылова Ю.Г., Гусева Н.В., Романова Т.И., Солдатова Е.А.</i> Пути совершенствования геохимических поисков по потокам рассеяния химических элементов	67
<i>Коробейников А.Ф., Чернышов А.И.</i> Особенности распределения золота, платины и палладия в ультрамафитах и мафитах Сибири	71
<i>Костин А.В.</i> Использование ГИС-технологий для оценки территории Восточной Якутии на наличие нового Fe-оксидного Cu-Au (IOCG) типа рудной минерализации	75
<i>Костин А.В.</i> Поисковая модель для Fe-оксидного Cu-Au (IOCG) типа рудной минерализации на основе ГИС-технологий (на примере Восточной Якутии)	79

<i>Кравцова Р.Г., Куликова З.И.</i> Минералого-геохимические особенности пород и руд золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России)	82
<i>Куликова З.И., Зорина Л.Д.</i> Рудогенерирующие гранитоиды Амуджиканского комплекса Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье)	87
<i>Lebedev V.I. and Lebedeva M.F.</i> Geocology of exploration of mineral resources of the Republic of Tyva	91
<i>Мазуров М.П., Васильев Ю.Р., Шихова А.В., Титов А.Т.</i> Минерагения рудно-магматических систем траппов междуречья Подкаменной и Нижней Тунгусок (западный сектор Сибирской платформы)	94
<i>Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Дорошков А.А., Бенедюк Ю.П.</i> Геохимические особенности сульфидных руд ультрабазитов Алхадырского террейна (юг Сибири)	97
<i>Михалицына Т.И.</i> Геохимические предпосылки формирования золотого оруденения Яно-Колымского пояса	99
<i>Немеров В.К., Будяк А.Е., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Брюханова Н.Н.</i> Попутная платиноносность золоторудного месторождения Сухой Лог	103
<i>Остапенко Н.С.</i> Коллизионное и постколлизионное золотое оруденение в структурах восточного звена Монголо-Охотской складчатой области	106
<i>Очир Гэрэл, Баяраа Батхишиг</i> Связь оруденения с магматизмом: на примере медно-порфириновых месторождений Монголии	109
<i>Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Будяк А.Е.</i> Рассеянное углеродистое вещество осадочно-метаморфических комплексов в процессе метаморфизма (Патомское нагорье)	113
<i>Редин Ю.О.</i> Соотношение золотого и сурьмяного оруденения на объектах Лугоканского рудного узла, Восточное Забайкалье	114
<i>Романов В.А.</i> Поток рассеяния в координатах пространства-времени	117
<i>Романова А.С., Развозжаева Э.А.</i> Распределение цинка в рассеянном углеродистом веществе месторождения Сухой Лог	121
<i>Рычагов С.Н., Нуржаев А.А., Степанов И.И.</i> Особенности миграции ртути в современных рудообразующих газо-гидротермальных системах (Южная Камчатка)	123
<i>Симонов В.А., Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Бенедюк Ю.П., Ступаков С.И.</i> Состав магматических систем при формировании ультраосновных пород массива Медек (Восточный Саян)	127
<i>Соколов С.В., Макарова Ю.В.</i> Геохимическая типизация U-V-благороднометалльного оруденения Онежского рудного района	129
<i>Солодилова В.В., Завадич Н.С., Левецкий В. И., Павлова Л. А.</i> Самородные элементы и интерметаллические соединения в рудно-магматических системах (Бобруйская кольцевая структура, Республика Беларусь)	133
<i>Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Романов В.А.</i> Геохимические поля – основа геохимических методов поисков	137
<i>Стремецкая Е.О., Барабашева Е.Е.</i> Рудогенетические особенности Широкинского рудного поля (Восточное Забайкалье)	141
<i>Тайсаев Т.Т.</i> Биогенная концентрация золота в гольцовых ландшафтах золоторудных полей (на примере Восточного Саяна)	145
<i>Федоров А.М., Макрыгина В.А.</i> Потенциальные ресурсы для расширения Материально-сырьевой базы высокочистого кварцевого сырья Восточного Саяна	148
<i>Хрусталева В.К.</i> Новые данные о благороднометалльной продуктивности гранитоидов Ангаро-Витимского батолита (Западное Забайкалье)	152
<i>Юрченко Ю.Ю., Соколов С.В.</i> Элементы геоморфометрического анализа в поисковой геохимии	156

<i>Андрулайтис Л.Д., Рязанцева О.С.</i> Применение современного ртутного фотометра РА-915+ для анализа архивных геохимических проб с целью повышения их информативности	158
<i>Аношин Г.Н., Заякина С.Б.</i> Аналитическая спектроскопия высокого временного разрешения в задачах геохимии благородных металлов	161
<i>Белозерова О.Ю., Макагон В.М.</i> Электронно-зондовое исследование амazonитов Прибайкалья и Кольского полуострова	162
<i>Суворова Л.Ф., Яковлев Д.А., Костроваицкий С.И.</i> Методика исследования минералов основной массы кимберлитов методом РСМА	165
<ul style="list-style-type: none"> • ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. 	
<i>Артименко М.В.</i> Петрогенные элементы гидротермального раствора: термодинамическое моделирование по зонам магматогенно-гидротермальной системы	168
<i>Астраханцева О.Ю.</i> Создание принципов и методов подхода к формированию компьютерных физико-химических моделей системы «оз. Байкал – окружающая среда (потоки)»	172
<i>Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В.</i> Равновесные физико-химические модели глубинных вод резервуаров оз. Байкал	176
<i>Беляев Г.М., Юрченко Ю.Ю.</i> Геохимическая зональность термобарогradientных полей траппового вулканизма Норильского района (Россия)	180
<i>Брюханова Н.Н., Бычинский В.А., Будяк А.Е.</i> Физико-химическое моделирование метаморфогенной и гидротермально-метасоматической стадий формирования золоторудного месторождения Сухой Лог	184
<i>Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В.</i> Изменение состава органического вещества при экспериментальном моделировании катагенеза доманикового сланца	188
<i>Бычинский В.А., Мухетдинова А.В.</i> Способ определения минеральных составов базальтовых пород	191
<i>Васильев В.И.</i> Физико-химическая модель образования рудоносных родингитов Восточного Саяна	194
<i>Головных Н.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В.</i> Анализ техногенных процессов и систем на основе компьютерного физико-химического моделирования	198
<i>Ерёмин О.В., Эпова Е.С., Смирнова О.К., Юргенсон Г.А.</i> Экспериментальное и теоретическое изучение взаимодействий воды с породами и рудами вольфрамового месторождения Бом-Горхон (Забайкалье)	202
<i>Казьмин Л.А., Вилор Н.В., Павлова Л.А.</i> Сульфоарсенидные комплексы золота в рудных гидротермальных растворах (физико-химическое моделирование)	207
<i>Королева О.Н., Тупицын А.А., Бычинский В.А.</i> Термодинамическая модель натриевосиликатного расплава как метод согласования базы данных	211
<i>Куимова Н.Г., Павлова Л.М., Юсупов Д.В.</i> Биогенное концентрирование золота в природных ландшафтах и в условиях эксперимента	215
<i>Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Е.</i> Плавление щелочных карбонатитов в мантии Земли по результатам экспериментов при давлениях до 21 гпа	219
<i>Лобанов С.С., Гончаров А.Ф., Литасов К.Д.</i> Фазовая диаграмма метана при высоких температурах и давлениях	223
<i>Медведев В.Я., Иванова Л.А.</i> Экспериментальное исследование статических и динамических гранитных флюидизированных систем	226

<i>Павлов С.Х., Чудненко К.В.</i> Геохимия азота и углерода в процессе эволюционного развития системы «вода–порода»	230
<i>Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В.</i> Поведение золота и серебра при кристаллизации сульфидных расплавов в системах с железом и медью (экспериментальные данные)	234
<i>Покалюк В.В.</i> Сводный перечень петрохимических литотипов Криворожско-Кременчугской структурно-фациальной зоны Украинского щита	238
<i>Прокофьев В.Ю., Акинфиев Н.Н., Зорина Л.Д., Прокофьева А.В.</i> Термодинамическое моделирование поведения золота при взаимодействии гидротермального флюида с породами основного и кислого состава	241
<i>Пшенникова Н.А., Бычинский В.А.</i> Гидрогеохимическая эволюция системы «солёные воды-донные осадки» в условиях холодного климата	244
<i>Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Щегольков Ю.В.</i> Сорбционные свойства пирита современных рудообразующих гидротермальных систем (Южная Камчатка)	247
<i>Соколова Т.С., Дорогокупец П.И.</i> Уравнения состояния и термодинамические функции слоистых минералов	251
<i>Степанчикова С.А., Битейкина Р.П., Широносова Г.П., Колонин Г.Р.</i> Экспериментальное изучение гидrolитических равновесий в близнейтральных и щелочных растворах редкоземельных элементов при 25°C	254
<i>Таусон В.Л., Акимов В.В., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Смагунов Н.В., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И.</i> Проблема использования микроэлементов как геохимических индикаторов: направление экспериментальных исследований	256
<i>Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Фурукава Й., Отани Е., Лобанов С.С.</i> Условия стабильности полициклических ароматических углеводов при высоких давлениях по экспериментальным данным	260
<i>Чудненко К.В., Кравцова Р.Г., Пальянова Г.А.</i> Общие принципы построения моделей процессов рудообразования	264
<i>Шарапов В.Н., Томиленко А.А., Чудненко К.В., Кузнецов Г.В., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю.</i> Физико-химическое моделирование динамики метасоматического преобразования ультрабазитовых пород мантийного клина под вулканами фронтальной зоны Курило-Камчатского региона	268
<i>Эпова Е.С., Ерёмин О.В., Филенко Р.А., Юргенсон Г.А.</i> Экспериментальное изучение ионной подвижности металлов в системе: вода карьера (Шерловая Гора) – цеолитсодержащие породы (Шивыртуйское месторождение)	272
<i>Демина О.И., Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А.</i> О влиянии кварца на процесс твердофазного синтеза нестехиометричного бериллиевого индиалита	276
<i>Демина Т.В., Богданова Л.А.</i> О номенклатурных вопросах в части системы «кордиерит - бериллиевый индиалит - берилл»	280
<i>Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А., Белозёрва О.Ю.</i> О структурном преобразовании аморфного геля в Be-Mg-Al-силикат в субсолидусных условиях	284
<i>Михайлов М.А.</i> О создании фазовых портретов вещества	288
<i>Пресняков Р.В.</i> Влияние термообработки на электрофизические свойства мультикремния различного исходного состава	292