

## ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

(с участием зарубежных ученых),

посвященная 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона

# СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ

### Материалы конференции



ТОМ 2 Л-Я G-T

Иркутск 2022 Российская Академия Наук / Отделение наук о Земле Министерство науки и высшего образования / Сибирское отделение РАН ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН

# СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ

Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых), посвящённой 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105летию со дня рождения академика Л.В. Таусона

21–25 ноября 2022 г. г. Иркутск

> ТОМ 2 Л-Я G-T

Иркутск 2022





УДК 551+552 П30

Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых),посвящённой 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона. 21–25 ноября 2022 г. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 2. – 278 с.

В книгах представлены материалы Всероссийской конференции с участием зарубежных ученых, которая проходила с 21 по 25 ноября 2022 года в г. Иркутске. Организатором конференции является Институт геохимии им. А.П. Виноградова Иркутского филиала Сибирского отделения Российской академии наук, которому в 2022 году исполняется 65 лет со дня основания.

Основное научное направление конференции, сформулированное как «Современные направления развития геохимии», объединяет различные аспекты изучения истории геологического развития и строения Земли, проблемы, связанные с процессами образования пород и руд, поисками месторождений полезных ископаемых, моделированием природных и экспериментальных систем, палеоклиматом, геоэкологией и физическим материаловедением. Материалы конференции демонстрируют необходимость комплексного подхода в геологических и экспериментальных исследованиях для решения широкого руга задач методами геохимии, генетической минералогии, петрологии, экспериментального и физико-химического моделирования. Представленные материалы демонстрируют современные достижения в Науках о Земле, результаты междисциплинарных исследований, новые нетривиальные подходы для решения различных геологических и экспериментальных проблем.

В итоговую программу конференции и в настоящее издание включены материалы докладов по пяти научным направлениям: «Изотопно-геохимические исследования магматических, метаморфических и осадочных комплексов пород различных геодинамических обстановок»; «Геохимические исследования рудно-магматических систем и современные методы поисков и прогнозирования месторождений полезных ископаемых»; «Геохимия окружающей среды, геоэкология и палеоклимат»; «Экспериментальное и физикохимическое моделирование природных и техногенных процессов, физическое материаловедение»; «Современные аналитические методы исследований и информационные технологии в Науках о Земле».

Материалы сборника представляют интерес для широкого круга специалистов в области Наук о Земле и студентов геологических специальностей средних и высших учебных заведений.

Материалы 2-х томного издания помещены в книгах последовательно в алфавитном порядке по фамилии первых авторов статей и имеют авторский указатель.

> Председатели Оргкомитета конференции: академик РАН Кузьмин Михаил Иванович академик РАН Шацкий Владислав Станиславович д.г.-м.н. Перепелов Александр Борисович

Ученый секретарь конференции: к.ф.-м.н. Шалаев Алексей Александрович

Редактор материалов конференции: к.г.-м.н. Радомская Татьяна Александровна

Утверждено к печати Ученым советом ИГХ СО РАН

ISBN 978-5-94797-416-4 Общий том ISBN 978-5-94797-418-8 Том 2

© ИГХ СО РАН, 2022



Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ г. Иркутск, 21–25 ноября 2022 г.





# Академик Александр Павлович Виноградов 1895–1975

художник Преображенский Борис Владимирович, 1948, холст, масло





#### СОДЕРЖАНИЕ

<b>Лебеденко А.В., Ветрова М.Н.</b> ВКЛЮЧЕНИЯ ПАРИЗИТА-Се ИЗ ПЕГМАТИТОВОГО ТЕЛА МУРКИАНМЯКИ (ЮЖНАЯ КАРЕЛИЯ)	11
<b>Левашова Е.В., Попов В.А., Левашов Д.С.</b> ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИРКОНЕ С ЗОНАЛЬНО-СЕКТОРИАЛЬНЫМ СТРОЕНИЕМ НА ПРИМЕРЕ ЦИРКОНА ИЗ ПЕГМАТИТОВ ИЛЬМЕНО- ВИШНЕВОГОРСКОГО КОМПЛЕКСА ЮЖНОГО УРАЛА	13
<b>Левицкий В.И., Левицкий И.В.</b> САМОРОДНЫЕ, ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ, АМОРФНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПОРОДАХ БОБРУЙСКОГО ПОГРЕБЕННОГО ВЫСТУПА ВОСТОЧНО- ЕВРОПЕЙСКОГО КРАТОНА	16
<b>Левицкий И.В., Левицкий В.И.</b> ТУРМАЛИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ В ШАРЫЖАЛГАЙСКОМ КОМПЛЕКСЕ ЮГО-ВОСТОЧНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ	20
<b>Макрыгина В.А., Сальникова Е.Б., Толмачева Е.В., Ремизова А.Ф.</b> ОБ ОСОБЕННОСТЯХ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА Mg-МЕТАСОМАТИТОВ И ИХ ВОЗРАСТНЫХ СООТНОШЕНИЯХ С ДРЕВНИМИ ОБРАЗОВАНИЯМИ КУТИМСКОГО БЛОКА ЧУЙСКОЙ ГЛЫБЫ (СЕВЕРНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)	24
<b>Малич К.Н., Окунева Т.Г., Солошенко Н.Г., Баданина И.Ю., Карпова</b> <b>С.В.</b> ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ИЗОТОПИИ МЕДИ Pt-Fe МИНЕРАЛОВ: ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ	26
<b>Малов А.И.</b> ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СТРОНЦИЯ В ПРЕСНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ	29
<b>Мальцев А.С., Пашкова Г.В.</b> РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ (TXRF) ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ГЕОЛОГИЧЕСКИМ ОБЪЕКТАМ	31
<b>Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А.</b> К ВОПРОСУ О МОНИТОРИНГЕ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ (СОЗ) В ПЕЛАГИАЛИ ОЗЕРА БАЙКАЛ	32
<b>Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А.</b> ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ (ПХБ) И ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ (ХОП) В СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ	35
<b>Мамонтова С.Г.</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ ЧАСТНЫХ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА	39
<b>Мартынов Ю.А., Рашидов В.А.</b> КАЛИЕВЫЙ ЩЕЛОЧНОЙ И СУБЩЕЛОЧНОЙ БАЗАЛЬТОВЫЙ ВУЛКАНИЗМ КУРИЛ – ПЕТРОЛОГИЯ, МАГМОГЕНЕЗИС И ГЕОДИНАМИКА	40
Матвеев В.А., Безносова Т.М. С-ИЗОТОПНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОТЛОЖЕНИЙ АЭРОНИЯ-ТЕЛИЧИЯ В ОПОРНОМ РАЗРЕЗЕ НИЖНЕГО СИЛУРА НА ЗАПАДНОМ СКЛОНЕ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА	42
Медведев А.Я. СЕРЕБРО В ВУЛКАНИТАХ СИБИРСКОГО КРАТОНА	45





<b>Медведев В.Я., Иванова Л.А.</b> ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ НА МОРФОЛОГИЮ И МЕХАНИЧЕСКИЙ ИЗНОС МИНЕРАЛОВ СПУТНИКОВ АЛМАЗА (МСА)	47
<b>Мезина К.А., Мельгунов М.С.</b> РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВО МХАХ И ЛИШАЙНИКАХ ЮГА И СЕВЕРА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ	50
<b>Меньшиков Ю.П., Предовский А.А., Спиридонов Э.М.</b> ПРОТОЛИТ ВЫСОКОГЛИНОЗЁМИСТЫХ ФЕНИТОВ В ХИБИНСКОМ ВУЛКАНО- ПЛУТОНЕ	52
Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Шутов В.А., Белозёрова О.Ю. ОЛИВИНЫ РЕСТИТОВЫХ ГИПЕРБАЗИТОВ ЮГА СИБИРИ	55
<b>Миляев С.А., Кряжев С.Г., Виленкина Ю.В.</b> ИОННО-СОРБЦИОННАЯ МЕТОДИКА ПОИСКОВ СКРЫТЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	57
Михайленко Д.С., Корсаков А.В., Аулбах С., Губанов Н.В., Якушик М.А., Шу Ю-Г. ОБРАЗОВАНИЕ ТИТАНИТА В ЭКЛОГИТЕ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ УДАЧНАЯ	59
Нематуллаев С.Ю., Джуманиязов Д.И. МИНЕРАЛОГО- МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ ОРУДЕНЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПИСТАЛИ (ЗАПАДНЫЙ УЗБЕКИСТАН)	61
<b>Нечаев В.П., Нечаева Е.В.</b> ВЛИЯНИЕ СУБДУЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЯДРА ЗЕМЛИ НА МАНТИЙНЫЕ ПЛЮМЫ В ФАНЕРОЗОЕ	63
Нечаев И.О. ЛИТОХИМИЯ ОПОРНОГО РАЗРЕЗА ИГЕТЕЙ (ВЕРХНИЙ КАЙНОЗОЙ, ПРЕДБАЙКАЛЬЕ)	70
Новиков В.С., Дарьин А.В., Бабич В.В., Маркович Т.И., Ракшун Я.В., Дарьин Ф.А., Карачурина С.Е., Рудая Н.А. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ КЛИМАТА В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОЗЕРА НИЖНЕЕ МУЛЬТИНСКОЕ (ПО ДАННЫМ СКАНИРУЮЩЕГО МИКРО-РФА НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ)	72
<b>Нургатин Р.И., Бычинский В.А.</b> ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ НА ПРИМЕРЕ ГАЗОГИДРАТА МЕТАНА	74
Охремчук Е.Е., Колотилина Т.Б., Мехоношин А.С. СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ НЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ УЛЬТРАМАФИТОВ ЮГО- ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ БАЙКАЛЬСКОГО ВЫСТУПА СИБИРСКОГО КРАТОНА	76
Ощепкова А.В., Безрукова Е.В., Бычинский В.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗ. ХИКУШКА МЕТОДОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	77
<b>Пастухов М.В., Полетаева В.И.</b> ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛАНКТОНА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА	80
<b>Пеллинен В.А., Черкашина Т.Ю., Густайтис М.А.</b> ЭКОЛОГО- ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ БЕРЕГОВОЙ ЗОНЫ ЗАЛИВА БАЯН-ШУНГЕН ОСТРОВА ОЛЬХОН ОЗЕРА БАЙКАЛ	84





<b>Перепелов А.Б., Цы М.Ю., Иванов А.В., Плечов П.Ю., Цыпукова С.С.,</b> <b>Щербаков В.Д., Щербаков Ю.Д.</b> СРЕДНЕЭОЦЕН- РАННЕОЛИГОЦЕНОВЫЙ ЩЕЛОЧНО-БАЗАЛЬТОВЫЙ МАГМАТИЗМ ЗАПАДНОЙ КАМЧАТКИ – МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ	87
Плюснин А.М., Воронина Ю.С., Украинцев А.В., Чернявский М.К., Перязева Е.Г., Чебыкин Е.П. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА ОТХОДАМИ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ РУД	91
<b>Полин В.Ф.</b> ГЕОХРОНОЛОГИЯ, ПЕТРОГЕНЕЗИС И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СТАНОВЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНОГО ВУЛКАНОПЛУТОНИЧЕСКОГО КУРУНГСКОГО КОМПЛЕКСА КЕТКАПСКО-ЮНСКОЙ МАГМАТОГЕННОЙ ПРОВИНЦИИ, АЛДАНСКИЙ ЩИТ, РОССИЯ	95
Полуфунтикова Л.И. Фридовский В.Ю., Кудрин М.В., Гамянин Г.Н. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ЗОЛОТОНОСНОСТИ ПИРИТОВ ИЗ ПРОКСИМАЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ ОРОГЕННЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЯНО-КОЛЫМСКОГО МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОГО ПОЯСА (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)	99
<b>Проскурнин В.Ф., Романов А.П., Ладыгин С.В., Проскурнина М.А.,</b> <b>Петров О.В., Ремизов Д.Н.</b> РАДИОАКТИВНО-РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ СРЕДНЕ-ПОЗДНЕТРИАСОВАЯ ШОШОНИТ-ЛАТИТОВАЯ ВУЛКАНО- ПЛУТОНИЧЕСКАЯ АССОЦИАЦИЯ ГОР БЫРРАНГА: РЕЗУЛЬТАТ ПЛЮМОВЫХ ИЛИ НАДСУБДУКИОННО-КОЛЛИЗИОННЫХ СОБЫТИЙ НА ТАЙМЫРЕ?	103
<b>Проскурнина М.А.</b> СРЕДНЕ-ПОЗДНЕТРИАСОВЫЙ ЛАТИТОВЫЙ МАГМАТИЗМ ЦЕНТРАЛЬНОГО ТАЙМЫРА НА ПРИМЕРЕ ВЕРХНЕТАРЕЙСКИХ ГРАНИТОИДОВ	107
Раджабов Е.А., Козловский В.А. СПЕКТРЫ ДИПОЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ В CdF2	109
Рассказов С.В., Саранина Е.В., Чувашова И.С., Ясныгина Т.А. Рь- ИЗОТОПНОЕ ДАТИРОВАНИЕ МАНТИЙНЫХ ПРОЦЕССОВ ЗЕМЛИ	112
Романова А.В., Плетнев С.П., Анин В.К., Поселюжная А.В. ФОРАМИНИФЕРЫ КАК ИНДИКАТОРЫ МЕТАНОВЫХ СОБЫТИЙ В ОХОТСКОМ МОРЕ В ГОЛОЦЕНЕ	115
<b>Рубан А.С., Милевский Я.В.</b> ВЛИЯНИЕ АНАЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ПОВЕДЕНИЕ РЕДОКС-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ВНЕШНЕГО ШЕЛЬФА МОРЯ ЛАПТЕВЫХ	117
<b>Рудмин М.А., Калинина Н.А., Максимов П.Н., Даулетова А.Б.</b> РОЛЬ ЦИНКА ПРИ РЕКОНСТРУКЦИИ УСЛОВИЙ НАКОПЛЕНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ МОРСКИХ ООИДОВЫХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ	120
<b>Рудмин М.А., Максимов П.Н., Степанов М.С., Ибраева К.</b> ВАРИАНТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ АГРОИНДУСТРИИ	124





Санжанова С.С., Плюснин А.М. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД ИЗВЕСТНЯКОМ	126
Сидоров М.Ю., Фомина Е.Н., Козлов Е.Н., Чернявский А.В. ЛУЕШИТ МАССИВА САЛЛАНЛАТВА (КОЛЬСКИЙ РЕГИОН)	128
Скузоватов С.Ю., Каримов А.А. УСЛОВИЯ, МАСШТАБЫ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ РЕГИДРАТАЦИИ СУБДУЦИРОВАННОЙ ЛИТОСФЕРЫ	131
Слуковский З.И. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГОРОДСКИХ ВОДОЕМОВ СЕВЕРА И АРКТИКИ РОССИИ (НА ПРИМЕРЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ СТРАНЫ)	133
Соболева А.А., Андреичев В.Л., Голубева И.И., Бурцев И.Н. ДОДЕВОНСКИЕ ДОЛЕРИТЫ СРЕДНЕГО ТИМАНА	135
Соктоев Б.Р., Фархутдинов И.М. ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И МЕТАЛЛОГЕНИИ ТЕРРИТОРИИ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ АНТРОПОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ (НАКИПИ)	138
Спиридонов Э.М. ПЛУТОНОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ЗОЛОТО-КВАРЦЕВОЙ БЕРЕЗИТ- ЛИСТВЕНИТОВОЙ ФОРМАЦИИ: Sb СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ РУД, СОПРЯЖЁННЫХ С ТОНАЛИТ-ПЛАГИОГРАНИТОВОЙ ФОРМАЦИЕЙ, И Sb-Bi СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ РУД, СОПРЯЖЁННЫХ С ГРАНОДИОРИТ- АДАМЕЛЛИТОВОЙ И МОНЦОНИТ-ГРАНОСИЕНИТ-ГРАНИТНОЙ ФОРМАЦИЯМИ	141
Спиридонов Э.М., Кочетова К.Н., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Коротаева Н.Н. НЕОБЫЧНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ МИНЕРАЛОВ ЗОЛОТА В УЧАСТКАХ НАЛОЖЕНИЯ СУРЬМЯНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ С САМОРОДНОЙ СУРЬМОЙ НА ЗОЛОТО-ВИСМУТОВУЮ С САМОРОДНЫМ ВИСМУТОМ В ДАРАСУНСКОМ ВУЛКАНОГЕННО- ПЛУТОНОГЕННОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ В МЕЗОЗОИДАХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ	145
Спиридонов Э.М., Овсянников Г.Н., Филимонов С.В., Тевелев А.В., Шалимов И.В., Семиколенных Е.С., Путинцева Е.В., Кравченко С.М., Лысенко В.И., Никитин М.Ю. ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА Н.Л. БОУЭНА И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ГОРНЫХ ПОРОД ОСТРОВОДУЖНОГО ПЕРВОМАЙСКО-АЮДАГСКОГО ИНТРУЗИВНОГО КОМПЛЕКСА МЕЗОЗОИД ГОРНОГО КРЫМА: ОТ ПЛАГИОЛЕРЦОЛИТОВ ДО ПЛАГИОГРАНИТОВ	149
Спиридонов Э.М., Путинцева Е.В. ПСЕВДОМОРФОЗЫ НИКЕЛЬФОСФИДА (Ni,Fe) <sub>3</sub> Р ПО ТЕТРАТЭНИТУ NiFe В УЧАСТКЕ УДАРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ПАЛЛАСИТА РGM СЕЙМЧАН (СВ РОССИИ)	153
Страхов А.А., Власюк И.А., Сукнёва М.О., Абрамова В.Д., Марфин А.Е., Радомская Т.А., Иванов А.В. ГЕОХИМИЯ ПИРИТА ИЗ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД, ЗОЛОТОНОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ И КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ УРЯХСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ	156
Сутурин А.Н. КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ	159



-



Сутурин А.Н., Гончаров А.И., Куликова Н.Н., Парадина Л.Ф., Дамбинов Ю.А., Мальник В.В., Дамбинова Е.П., Чебыкин. Е.П. ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРРИТОРИИ СОЛЗАНСКОГО ПОЛИГОНА ПРОМОТХОДОВ	161
<b>Сутурин А.Н., Парадина Л.Ф.</b> ЗОЛЫ УГЛЕЙ – КОМПЛЕКСНЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ РЕСУРС	164
Тарасова Ю.И., Будяк А.Е., Горячев Н.А., Будяк А.А., Жарикова А.А., Черкашина Д.А. ЭВОЛЮЦИЯ ПИРИТА, КАК ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О ГЕНЕЗИСЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОЖЕРЕЛЬЕ	165
<b>Таусон В.Л., Липко С.В., Сапожников А.Н., Канева Е.В., Михлин Ю.Л.</b> ПРИБАЙКАЛЬСКИЕ ЛАЗУРИТЫ КАК ПРИРОДНЫЕ КЛАТРАСИЛЫ, ИХ СТРУКТУРНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ ТИПОМОРФИЗМ, ИНДИКАТОРНЫЕ СВОЙСТВА	167
<b>Тебенькова Н.А., Екайкин А.А., Верес А.Н., Козачек А.В.</b> СВЯЗЬ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА РАЗНЫХ ТИПОВ ОСАДКОВ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ АНТАРКТИДЕ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ВОЗДУХА	171
<b>Торопов А.С., Конышев А.А., Сидкина Е.С.</b> ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ЮЖНОЙ КАРЕЛИИ	175
<b>Тупицын А.А., Ясько С.В., Бычинский В.А.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ СаО–СаС <sub>2</sub>	178
<b>Украинцев А.В., Плюснин А.М.</b> ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДАХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ХОНГОР-УУЛА И МАРАКТИНСКИЙ	179
<b>Федосеева В.И.</b> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОГО ЛЬДА (СНЕГА)	183
<b>Федькин В.В.</b> ГРАНАТ-ПИРОКСЕНОВЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС В КОНТРАСТНЫХ ПОРОДАХ ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ	185
<b>Филенко Р.А., Юргенсон Г.А., Смирнова О.К.</b> НОВООБРАЗОВАННЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ В ЗОНЕ ТЕХНОГЕНЕЗА И ИХ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ	189
<b>Фомина Е.Н., Козлов Е.Н.</b> ЭВОЛЮЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КАРБОНАТИТОВ УЧАСТКА ПЕТЯЙЯН-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ, КОЛЬСКИЙ РЕГИОН, СЗ РОССИИ)	191
<b>Хлестов В.В., Леснов Ф.П.</b> ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗОТОПОВ СВИНЦА В МАФИТ- УЛЬТРАМАФИТОВЫХ МАССИВАХ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ДЕФОРМАЦИОННЫМИ ПРОЦЕССАМИ	194
Хубанова А.М., Хубанов В.Б., Новосельцева В. М., Соколова Н. Б., Кузнецов А.М., Роговской Е.О., Лохов Д.Н., Базаров Б.А., Миягашев Д.А., Симухин А.И., Мурзинцева А.Е. СОПОСТАВЛЕНИЕ С-N ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ЛЕСНОЙ И СТЕПНОЙ ТРАВОЯДНОЙ ФАУНЫ ИЗ ГОЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕВЕРНОГО ПРИАНГАРЬЯ И ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ	195

.

.





Хусаинова А.Ш., Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Волынкин С.С., Калинин Ю.А. ВТОРИЧНЫЕ МИНЕРАЛЫ Fe, Pb, Cu В ХВОСТОХРАНИЛИЩЕ ТАЛМОВСКИЕ ПЕСКИ: ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ	198
<b>Цветкова Е.А., Полетаева В.И., Бычинский В.А.</b> ТРАНСФОРМАЦИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД Р. АНГАРА В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ	201
<b>Цыганков А.А., Бурмакина Г.Н.</b> ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОДИНАМИКА УЛЬТРАМАФИТ-МАФИТОВЫХ И ГРАНИТОИДНЫХ СЕРИЙ БАЙКАЛЬСКОГО СЕГМЕНТА ЦАСП	203
<b>Цыпукова С.С., Перепелов А.Б., Дриль С.И., Щербаков Ю.Д., Пузанков</b> <b>М.Ю.</b> КАЙНОЗОЙСКИЙ ЩЕЛОЧНО-БАЗАЛЬТОВЫЙ ВУЛКАНИЗМ ДАРХАТСКОЙ ВПАДИНЫ (СЕВЕРНАЯ МОНГОЛИЯ)	206
<b>Чачанагова О.И., Блинов А.В., Просекин С.Н., Горячев Н.А.,</b> <b>Александров И.С.</b> ПРИМЕНЕНИЕ ОТКРЫТЫХ ГИС ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ НА ОБНАРУЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ (ЗОЛОТО, МЕДЬ)	210
<b>Чеботарев Д.А., Козлов Е.Н.</b> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО КАРБОНАТИТА С АПАТИТОВЫМ ПИРОКСЕНИТОМ ПРИ 650 °С И 1 КБАР	214
<b>Чередова Т.В., Дорошкевич С.Г.</b> ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА НА ОБЪЕКТАХ РАЗМЕЩЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ И БЫТОВЫХ ОТХОДОВ (НА ПРИМЕРЕ Г. УЛАН-УДЭ)	217
<b>Чернова И.Г., Панова Е.Г.</b> ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД АРМЕНИИ	219
<b>Чувашова И.С., Рассказов С.В., Ясныгина Т.А., Саранина Е.В.</b> ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОСТАВА ГЛУБИННЫХ КСЕНОЛИТОВ ШПИНЕЛЕВЫХ ПЕРИДОТИТОВ ИЗ ПОЗДНЕКАЙНОЗОЙСКИХ БАЗАЛЬТОВ НА ВУЛКАНАХ ШИЛИЙН-БОГД И АЧАГИЙН-ДУШ ЮГО- ВОСТОЧНОЙ МОНГОЛИИ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО КОМПОНЕНТА ПРОТОМАНТИИ	223
Шакирова А.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Суслопаров Д.А., Пастухов М.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ВЕЩЕСТВА ПОЧВ СВИРСКОЙ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННОЙ ТЕРРИТОРИИ – КАНДИДАТОВ В СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ	226
Шардакова Г.Ю., Белковский А.И., Леонова Л.В. АКЦЕССОРНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ДОКЕМБРИЙСКИХ АМФИБОЛИТОВ И СОПРЯЖЕННЫХ С НИМИ КИСЛЫХ ПОРОД КОЗЛИНОГОРСКОГО РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ (УФАЛЕЙСКИЙ БЛОК, СРЕДНИЙ УРАЛ)	229
Шевко А.Я., Гора М.П. РGE, РУДНЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПРОДУКТАХ ГАЗО-ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ВУЛКАНА МУТНОВСКИЙ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА, РОССИЯ)	233





Шевко Е.П., Коханова С.П. МОДЕЛЬ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА В ПОДПОВЕРХНОСТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ АКТИВНЫХ ВУЛКАНО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ФЛЮИДОПРОВОДНИКОВ	235
Шиндякин Е.В., Уваров А.С., Платонов В.К., Земко М.В., Галченко Л.А., Непомнящих А.И., Егранов А.В. ПРИМЕНЕНИЕ ТЛД ДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ LIF (Mg, Ti) ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДОЗЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛУЧЕВОЙ ТЕРАПИИ	238
Шмелев В.Р. МАГМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ЗАПЕЧАТЛЕННЫЕ В ОФИОЛИТАХ ВОЙКАРСКОГО МАССИВА, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ	240
<b>Юргенсон Г.А.</b> ТЕЛЛУРИДЫ В ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ РУДАХ БАЛЕЙСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)	243
<b>Юсупова А.Р., Нургалиева Н.Г., Кузина Д.М., Баталин Г.А.,</b> Гареев Б.И. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДОННЫХ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА ШИРА, КАК ИНДИКАТОРЫ ПАЛЕОКЛИМАТА	245
Ямнова Н.А., Волков С.Н., Гурбанова О.А., Волков А.С., Димитрова О.В., Дейнеко Д.В., Вайтиева Ю.А., Аксенов С.М. СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ТОПОЛОГИИ НОВОГО МИКРОПОРИСТОГО СТАННОСИЛИКАТА К4Sn2(Si6O18)·2H2O СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ КОСТЫЛЕВИТА	247
Ясныгина Т.А., Рассказов С.В., Чувашова И.С., Саранина Е.В. МИКРОЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСТОЧНИКОВ АДАКИТОПОДОБНЫХ АНДЕЗИТОВ И ДАЦИТОВ ЗАПАДНОГО САХАЛИНА: СОПОСТАВЛЕНИЕ С ИСТОЧНИКАМИ ПОРОД ВУЛКАНИЧЕСКОГО ЦЕНТРА ДАЙСЕН ЮГО-ЗАПАДНОГО ХОНСЮ	252
Gerel O. GRANITIC MAGMATISM IN MONGOLIA: TECTONIC ENVIRONMENT, GEOCHRONOLOGY, GEOCHEMISTRY AND METALLOGENY	256
<b>Karimov V.M., Ganbarova S.A.</b> ANALYSIS OF STRUCTURAL-TECTONIC AND PETROPHYSICAL FEATURES OF PRODUCTIVE HORIZONS OF MISHOVDAG UPLIFT	259
<b>Romanko A., Imamverdiyev N.A., Vikentev I., Balashova A., Rashidi B.,</b> <b>Hedari M.<sup>6</sup>, Savichev A.</b> CENOZOIC LONG-LIVED BAZMAN VOLCANO IN WESTERN BALUCHESTAN, EAST IRAN: SOME PROBLEMS, MELT INCLUSIONS, AND CONSTRAINTS	261
<b>Tagiyev A., Zeynalova S.</b> THE MODERN STATE OF THE HYDROGEOLOGICAL CONDITIONS OF THE GANIKH-AYRICHAY VALLEY	270
Иванова А.А., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Плоткина Ю.В., Галанкина О.Л. ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТОДИКИ «ХИМИЧЕСКОЙ АБРАЗИИ» ДЛЯ U-Pb (ID-TIMS) ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТАМИКТНОГО ЦИРКОНА	273
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	276





#### ВКЛЮЧЕНИЯ ПАРИЗИТА-Се ИЗ ПЕГМАТИТОВОГО ТЕЛА МУРКИАНМЯКИ (ЮЖНАЯ КАРЕЛИЯ)

#### Лебеденко А.В., Ветрова М.Н.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия, st068736@student.spbu.ru

Пегматитовое тело месторождения Муркианмяки расположено в восточной части острова Риеккалансаари на берегу Ладожского озера в Сортавальском районе (Южная Карелия, Россия). Пегматитовое тело уникально по своему минеральному составу, по наличию гигантских кристаллов турмалина черного цвета. Детального минералогического исследования данного тела не проводилось. Исследование пегматитов Карелии позволит более детально охарактеризовать район месторождения и его минералогических ассоциаций.

Пегматитовое тело Муркианмяки располагается в пределах Импиниемского диоритгранитового комплекса залегает согласно гнейсовидности вмещающих пород и относится к редкометалльно-слюдоносно-керамической формации полнодифференцированного подтипа (Гордиенко, 1996). Видимый выход составляет 60 на 40 метров. В настоящее время эрозионный срез обнажает три выхода пегматитового тела видимой мощностью до 3 метров и протяженностью до 30 метров. Пегматитовое тело дифференцированное, выделяются три зоны. 1) Мелкозернистая аплитовая зона (внешняя), мощностью первые десятки сантиметров, сложена мелкозернистыми агрегатами, состоящими из кварца, микроклина и альбита, биотита, размер выделений не более 3 мм. 2) Блоковая зона (мощность более 5 м), представлена крупными кристаллами кварца, микроклина, альбита, олигоклаза, анортоклаза, минералов группы турмалина (дравит, шерл) и мусковита. 3) Кварцевое ядро, видимой мощностью 1,5 метра, представлено разноокрашенным кварцем (серым, белым, розовым, фиолетовым). Минералогические исследования были проведены с помощью современного комплекса минералогических исследований: петрографический анализ был проведен на микроскопе Leica DM4500 Р LED; рентгенофазовый анализ – при помощи рентгеновского дифрактометра MiniFlex II; энергодисперсионный анализ был сделан с помощью электронного сканирующего микроскопа с приставками Hitachi S-3400; рамановская спектроскопия проводилась на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800.

С помощью Рамановской спектроскопии (рис. 1) были идентифицированы включения паризита-Се  $CaCe_2(CO_3)_3F_2$  в альбите из блоковой зоны пегматитового тела. Данный минерал диагностирован в пегматитах Карелии впервые. Сопоставление полученного рамановского спектра паризита-Се с его эталонным спектром из базы RRUFF идентичны, наблюдаются 5 характерных пиков (161, 258, 353, 601 и 1088 см<sup>-1</sup>) (Frost at al., 2007).

На рисунке 2 представлены, помимо паризита-Се, включения монацита и фторапатита. Паризит-Се образует вытянутые зерна с заливообразными краями, размером порядка 100 мкм. Химический состав минерала по результатам энергодисперсионного электронно-зондового микроанализа равен: CaO – 16.48, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20.07, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20.33, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6.28 массовых процентов.

Паризит-Се зафиксирован также на месторождении Ла Пита (Колумбия) (Zeug at al., 2021), в гидротермальных флюорит-редкоземельных месторождениях в горах Галлинас (Нью-Мексико) (Williams-Jones at al., 2000), в корах выветривания гранитных пород Южного Китая (Bao at al., 2008), в щелочных комплексах Тамазехт (Марокко) (Salvi at al., 2000).





Работы проведены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Геомодель» и «Рентгенодифракционные методы исследования».



Рисунок 1. Рамановский спектр включения паризита-Се в сравнении с эталонными данными RRUFF.



Рисунок 2. Включения из блоковой зоны пегматитового тела: Prt – паризит-Се, Ар – фторапатит, Mz – монацит, Ab – альбит, Ms – мусковит, Qz – кварц. Фотография получена в режиме обратнорассеянных электронов.

#### Литература:

Bao, Z., Zhao, Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China // Ore Geology Reviews. 2008. 33 (3–4). Pp. 519–535.

Frost, R.L., Dickfos, M.J. Raman spectroscopy of halogen-containing carbonates // Journal of Raman Spectroscopy. 2007. 38 (11). Pp. 1516–1522.





Salvi, S., Fontan, F., Monchoux, P., Williams-Jones, A.E., Moine, B. Hydrothermal mobilization of high field strength elements in Alkaline Igneous Systems: Evidence from the Tamazeght complex (Morocco) // Economic Geology. 2000. 95 (3). Pp. 559–575.

Williams-Jones, A.E., Samson, I.M., Olivo, G.R. The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico // Economic Geology. 2000. 95 (2). Pp. 327–341.

Zeug, M., Nasdala, L., Ende, M., Habler, G., Hauzenberger, C., Chanmuang N, C., Skoda, R., Topa, D., Wildner, M., Wirth, R. The parisite–(Ce) enigma: challenges in the identification of fluorcarbonate minerals // Mineralogy and Petrology. 2021. 115 (1). Pp. 1–19.

Гордиенко В.В. Гранитные пегматиты (рудные формации, минералого-геохимические особенности, происхождение, поисково-оценочные критерии). СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета. 1996. 272 с.

https://rruff.info/

#### ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИРКОНЕ С ЗОНАЛЬНО-СЕКТОРИАЛЬНЫМ СТРОЕНИЕМ НА ПРИМЕРЕ ЦИРКОНА ИЗ ПЕГМАТИТОВ ИЛЬМЕНО-ВИШНЕВОГОРСКОГО КОМПЛЕКСА ЮЖНОГО УРАЛА

Левашова Е.В.<sup>1</sup>, Попов В.А.<sup>2</sup>, Левашов Д.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия, levashova.kateryna@yandex.ru <sup>2</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения РАН, Миасс, Россия, popov@mineralogy.ru <sup>3</sup>Cauum Патербиросиий гориий учиссредитет Саиит Патербиро. Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия, levashov\_DS@pers.spmi.ru

К настоящему времени известно, что все минералы в процессе роста имеют свойство приобретать зонально-секториальное строение. Существующие модели, воспроизводимые в лабораторных ростовых системах, в основном основываются на предпочтительной адсорбции примесных элементов разными гранями простых форм, соотношением скорости роста граней и диффузии примесных элементов (Watson, Liang, 1995), однако, о механизмах образования зональности и секториальности природных кристаллов известно значительно меньше (обзор исследователей приведен в (Левашова и др., 2022). Учитывая важность циркона для петрохронологических исследований и выяснения закономерностей размещения оруденения, особое значение имеет изучение его зональной и секторальной химической неоднородности в пределах разных простых форм.

Исследуемые образцы представляют собой крупные кристаллы циркона (размером 13×10 мм) с выраженной зональностью и секториальностью с преобладающими гранями дипирамиды {111} и призмы {010} – из миаскитовой пегматитовой жилы № 5 Вишневогорского массива (рис. 1) и кристаллом циркона (размером около 10×6 мм) с развитыми гранями призмы {110} и дипирамиды {111} – из полевошпатовых пегматитов копи № 20 Ильменогорского массива (рис. 2). Кристаллы циркона были разрезаны вдоль оси удлинения L4 [001] и выведены на поверхность препарата приблизительно центральным сечением. В каждом из них был исследован состав редких и редкоземельных элементов (SIMS, Cameca IMS-4f) в пределах разных простых форм, различных участков зональности и проведено профилирование кристаллов.

Для циркона из миаскитового пегматита Вишневогорского массива основным фактором, определяющим его состав и распределение REE, является секториальность, обусловленная наличием пирамид роста и образованных в результате одновременного роста граней дипирамиды {111} и призмы {110} (рис.1). Установлено, что сектор роста дипирамиды характеризуется на порядок более высокими концентрациями редких





элементов (Y, Nb, REE, Th, P), бо́льшим Th/U отношением по сравнению с сектором роста призмы. Стоит отметить, что аналогичная картина наблюдается в отношении зонального циркона из BishopTuff (Chamberlain et al., 2022). Спектры REE имеют более пологий характер распределения от легких к тяжелым REE с выраженной Се-аномалией и практически отсутствующей Eu-аномалией. В участках циркона, принадлежащих к призме {010}, отмечается минимальное содержание примесных элементов, за исключением Hf, графики распределения REE отличаются более дифференцированным характером, более выраженными показателями Ce- и Eu-аномалий.



**Рисунок 1.** Изображение кристалла циркона из миаскитовых пегматитов Вишневогорского массива в режиме CL. Красные кружки – кратеры ионного зонда. Розовыми линиями обозначены границы секторов роста простых форм.



Рисунок 2. Изображение кристалла циркона из полевошпатовых пегматитов Ильменогорского массива в режиме BSE. Белые кружки – кратеры ионного микрозонда. Красными линиями обозначены границы секторов роста простых форм.





В направлении от центра к краю исследуемого кристалла происходит закономерное снижение содержания всех примесных элементов, за исключением Hf. В центральной зоне дипирамиды отмечается повышенное содержание Y (500-650 ppm), Nb (200-800), Th (200-600), HREE (400-450), Р (150-450 ррт). К краевым зонам содержание примесей закономерно снижается до 250-300 ppm - Y, 80-600 - Nb, 150-300 - HREE, 30-150 - Th, 10-100 ppm – Р. Для призмы тоже характерно резкое снижение уровня содержания примесных элементов от центра к краю кристалла (до 20-60 ppm – Y, 30-150 – HREE, 0.01-150 – P, 0.5-2 ppm – Th). При этом значение Eu/Eu\* в пределах дипирамиды практически не изменяется, а значение Ce/Ce\* плавно повышается. Тенденция на уменьшение содержания примесей от центральной к краевой зоне роста кристалла отражает изменение состава расплава. Кроме того, наблюдается плавная тенденция к регрессии рассчитанной температуры по Тітермометру (Watson et al., 2006): от центральной к краевой зоне происходит снижение с 960 до 740°С для дипирамиды и с 700 до 650°С – для призмы, что обосновывается как отражение термальной эволюции процесса кристаллизации циркона и расплава (Левашова и др., 2022). Однако следует упомянуть об обнаруженном свойстве циркона (Bloch et al., 2022) к анизотропной диффузии Ті по разным кристаллографическим направлениям.

Для циркона из полевошпатового пегматита Ильменогорского массива главным фактором, определяющим состав циркона из полевошпатового пегматита Ильменских гор, является ростовая зональность. Зональность заключается в чередовании широких темноокрашенных с многочисленными тонкими светлоокрашенными полосами, различимых на BSE- или CL-изображениях (рис.2). Циркон из светлых полос в значительной степени (в разы и даже на порядок) обогащен, по сравнению с цирконом из темных полос, Th (в среднем 2043 и 99 ppm, соответственно), Y (1850 и 335), REE (1500 и 300), Nb (462 и 41), U (220 и 49), Ti (17-13 и 4 ppm), в меньшей степени Li и P, а также установлено повышенное значение Th/U (9.5 и 2.0, соответственно) и величины Сеаномалии. Циркон из темных в BSE полос отличается только повышенной степенью дифференцированности HREE. Предполагается, что появление или отсутствие в исследуемом цирконе светлых полос, обогащенных редкими элементами, обусловлено совместной кристаллизацией минералов-концентраторов редких элементов (например, апатита и монацита) и отсутствием равновесия между цирконом и флюидом (расплавом). Температура кристаллизации циркона, рассчитанная по Ti-термометру (Watson et al., 2006), варьирует от 650 (в темных полосах) до 800°С (в светлых полосах). Светлые полосы, содержащие повышенное содержание Ті и других редких элементов, относительно равномерно чередуются с темными полосами, обедненными Ті. Очевидно, что вряд ли кристаллизация циркона происходила при непрерывно меняющейся в пределах 150°С температуре. Объяснением таких вариаций является ускоренная диффузия Ті при деформации циркона и последующее отсутствие равновесия между цирконом и расплавом (Levashova et al., 2020).

В отношении секториальности данного циркона установлена инверсия его состава. На раннем этапе кристаллизации при сопоставимой скорости роста  $\{110\}$  и  $\{111\}$  сектор роста призмы  $\{110\}$  отвечает наименьшему содержанию Th, U, REE, Y. На более позднем этапе роста кристалла, когда грани призмы стали доминировать над гранями дипирамиды, сектор призмы  $\{110\}$ , наоборот, отвечает повышенному содержанию Th, U, REE, Y, Nb и имеет более пологий спектр распределения HREE при более крутом спектре LREE, в отличие от сектора дипирамиды  $\{111\}$ .

В пределах каждого кристалла циркона обнаружены значительные вариации содержания редких и редкоземельных элементов, величины Th/U, геохимических показателей распределения REE. Всё это характеристики, широко используемые при оценке условий кристаллизации циркона. Так, например, вариации содержания REE, Th, U, Pb и величины Th/U отношения могут оказывать влияние на результаты U-Th-Pb датирования. Перераспределение примесных элементов между зонами разных





концентраций в цирконе может влиять на результат (U-Th)/Не термохронологических моделей в связи с неравномерным распределением в цирконе радиогенного Не и его анизотропной диффузии. Вариации содержания последующей Ti по разным кристаллографическим направлениям отражаются на степени надежности термометра «Тів-цирконе». Поэтому при изотопно-геохимических исследованиях, разработке геотермометров, геобарометров и других индикаторов необходимо учитывать возможное отличие примесного состава циркона в различных секторах и зонах роста кристалла с зонально-секториальным строением.

Исследование выполнено в рамках госбюджетной темы НИР ИГГД РАН (№ FMUW-2022-0005).

#### Литература:

Левашова Е.В., Попов В.А., Левашов Д.С., Румянцева Н.А. Распределение редких элементов по секторам и зонам роста в цирконе из миаскитового пегматита Вишневогорского массива, Южный Урал // Записки Горного института. 2022. Т. 254. С. 136–148.

Bloch E.M., Jollands M.C., Tollan P. et al. Diffusion anisotropy of Ti in zircon and implications for Ti-in-zircon thermometry // Earth and Planetary Science Letters. 2022. Vol. 578. 117317.

Chamberlain K.J., Wilson C.J.N., Wooden J.L. et al. New perspectives on the Bishop Tuff from zircon textures, ages and trace elements // Journal of Petrology. 2014. Vol. 55. №. 2. P. 395–426.

Levashova E.V., Skublov S.G., Popov V.A. Distribution of trace elements controlled by sector and growth zonings in zircon from feldspathic pegmatites (Ilmen Mountains, the Southern Urals) // Geosciences. 2020. Vol. 11. No. 1. 7.

Watson E.B., Liang Y. A simple model for sector zoning in slowly grown crystals: Implications for growth rate and lattice diffusion, with emphasis on accessory minerals in crystal rocks // American Mineralogist. 1995. Vol. 80. №. 11-12. P. 1179–1187.

Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2006. Vol. 151. №. 4. P. 413–433.

#### САМОРОДНЫЕ, ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ, АМОРФНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПОРОДАХ БОБРУЙСКОГО ПОГРЕБЕННОГО ВЫСТУПА ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОГО КРАТОНА

#### Левицкий В.И., Левицкий И.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, vlevit@igc.irk.ru

В Бобруйском погребенном выступе (БПВ) Белорусского кристаллического массива Восточно-Европейского кратона (ВЕК) встречено огромное количество соединений разных классов содержащих K, Na, Fe, Mn, Ca, Ba, Sr, Cu, Pb, Co, Ni, Sn, Zn, Al, Ce, Nd, La, Pr, Sm, Y, Yb, Hf, W, Mo, Zr, Cr, V, Ag, Ti, Si, As, P, Bi O. H, F, Cl, S, Se. C, B, N (Левицкий и др., 2018). Часть из них идентифицирована методом отраженной дифракции электронов (EBSD). Это позволило установить присутствие новых минералов (пока не утвержденных) – самородного Nb, HfO<sub>2</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тригонального и моноклинного «магнетитов». Среди самородных соединений встречены Fe, Cu, Pb, Sn, Zn, Al, W, Mo, Zr, Nb, графит. Интерметаллические – представлены аваруитом (Ni<sub>3</sub>Fe), природными латунью (Zn<sub>75-80</sub>Cu<sub>20-25</sub>, Cu<sub>50-54</sub>Zn<sub>46-49</sub>) и бронзой (Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub>, PbSn-SnPb-SnCuZn, Cu<sub>50-54</sub>Zn<sub>46-49</sub>). Прочие – карбидами (NbC, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>C, Cr<sub>2</sub>C, Ti<sub>6</sub>C<sub>3,75</sub>, Fe<sub>1,8</sub>Mn<sub>1,2</sub>C, MoFeC, FeMnC, Ti<sub>6</sub>C<sub>3,75</sub>, SiC, WC и др.), нитридами (TiN, Ti<sub>2</sub>N-Ti<sub>8</sub>N<sub>4,88</sub>), силицидами (Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Fe<sub>0,34</sub>Si<sub>0,66</sub>), оксисилицидами (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O), окислами (ультрабарической разновидностью кварца – кититом), эсколаитом, железистым эсколаитом.

Отмечается широкий круг аморфных веществ. Среди них обычные и впервые обнаруженные в Природе аморфные металлы (металлические стекла). Преобладают составы Fe73-90Mn11-21Cr0,4-3,5, Fe42-91Cr5-22,4Mn0,6-1.4, Fe45-68Cr28-44 Мо2,6-5,0. В их матрице





могут присутствовать самородные Fe, Nb, карбиды, нитриды. Обычные аморфные фазы представлены – SiFeMnNaCr, SiAlKMgFe; FeMnCrSiNiCu; SiAlFeCaK, CrMnAlSiO, CaVOMgAlSi. По составу, морфологическим формам, размерам фаз выделяются:

– отдельные обособления неправильной формы аморфных металлов и их срастаний с самородным железом, оксидами, сульфидами, силикатными и алюмосиликатными видами. Они имеют зазубренные края зерен размером от 0,1 до 0,8 мм, а также присутствуют в виде тонкодисперсной «сыпи» (0,1–0,01 мм) моно- и полиминеральных зерен (рис. 1). В большинстве случаев вокруг выделений аморфных металлов присутствует внешняя силикатная и (или) алюмосиликатная наноразмерная «рубашка» (рис. 2). Вокруг зерен корунда в аморфных металлах и самородном железе в них могут встречаться каемки осборнита и самородного Nb (рис. 3).



Рисунок 1. Морфологические формы обособлений в Бобруйском погребенном выступе. Округло-каплевидная (1– граносиенит из кристаллического фундамента); ксеноморфно-угловатая (2 – порфировидный трахидацит; 3 – измененное габбро,); удлиненная (4 – порфировидный трахидацит). Выделения: белого цвета – кварц, плагиоклаз; коричневатые – калиевый полевой шпат; черные и темные – оксиды (ильменит, магнетит), силикаты (пироксены, амфиболы); желтые с блеском – сульфиды (пирит, пирротин); с ярким белым блеском – аморфные металлы, самородное железо.



**Рисунок 2.** Дисперсное зерно линзовидной формы аморфных металлов состава Fe<sub>84</sub>Mn<sub>14</sub>Cr<sub>2</sub> с каемками алюмосиликатных минералов (биотит, клинопироксен, ортопироксен, плагиоклаз) из гранит-порфира.





1 (СР) – обратно-рассеянные электроны, 2 (SL) – вторичные электроны. 3–12 в рентгеновских характеристических излучениях: 3 – Fe, 4 – Mn, 5 – Cr, 6 – Ti, 7 – Si, 8 – Al, 9 – Mg, 10 – Ca, 11 – K, 12 – Na. JEOI – 8200. Напряжение 10 кВ.



**Рисунок 3.** Каемки вокруг зерна корунда в матрице самородного железа. В центре зерно корунда (черное); каемки осборнита (темно-серая) и самородного Nb (белая). Обратно-рассеянные электроны, напряжение 20 кB, LYRA-3, TESCAN.

– ультрадисперсные выделения в виде обособлений с ровными гладкими или зазубренными краями зерен, размерами от 1–2 до 50 мкм: синоита с аваруитом и цзифенгитом в муассаните; самородных W, Mo, Zr, Nb в аморфных металлах; аморфного углерода в тонгбаите и цзифенгите.

– изолированные мономинеральные обособления размером от 0,1 до 2 мм – муассанит, гранаты, оливин, пироксены (железистый фассаит, жадеит, омфацит), циркон, рутил, ильменит, бадделеит, кварц, санидин.

– монофазные округлой (каплевидной изометричной) формы («шарики», сложенные или самородным железом, вюститом, вюститом и железом (иногда полые, до 0,2 мм); или кальцитом (до 2 мм); или аморфным углеродом (до 0,1 мм).

– самородные Fe, Al могут наблюдаться в виде пластинчатых линзовидных и неправильной формы выделений серебристого цвета, размером 0,03–1,5 мм.

– проволочковидные обособления красноватого цвета, представленные самородной медью с каемками природной латуни и бронзы от 0,4 до 3–8 мм. Последние обычно приурочены к краевым частям выделений самородных Cu, Pb, Zn. Состав природной бронзы PbCuZnSn крайне неоднороден, её размер – 0,01–0,2 мм.

– глобули – наиболее крупные среди наложенных образований выделения. Они имеют округлую и, реже, неправильную форму, размером от 0,5 до 1,0 см. Среди них выделяются существенно сульфидные, окисные, алюмосиликатные. Иногда в них интенсивно проявлена хлоритизация, с почти полным замещением исходных алюмосиликатных фаз, возможно, аморфных.

– вторичные наложенные образования с окислами и гидроокислами железа, алюминия, магния развиваются по раним минеральным ассоциациям с самородным железом, аморфными металлами, вюститом, эсколаитом. Их размер до 0,5–10 мм. Они имеют характерное микрочешуйчатое строение (гребенчатые текстуры) с многочисленными корродированными реликтами самородного Fe, аморфных металлов. Подобные агрегаты встречены в метеоритах и отражают проявление процессов быстрого охлаждения.

Все обособления с редкими самородными, интерметаллическими, аморфными фазами разной размерности по отношению к породам кристаллического фундамента, габбродолеритовой и риодацит-риолитовой формации (в них сохраняются текстурно-структурный





облик) являются наложенными. Это свидетельствует об образовании самородных, интерметаллических, аморфных фаз, других минералов из одного внешнего источника.

Восстановительные условия минералообразования подтверждаются распространением самородных и интерметаллических соединений, а также аваруита, цзифенгита, карбидов, нитридов. Высокобарический и высокотемпературный характер минерализации определяется присутствием аморфных металлов, муассанита, синоита. Последний устойчив при давлениях 28-64гп, температуре 1400-1600° К, и, судя, по экспериментам по его плавлению, является устойчивым в аморфной среде (Sekine et al., 2006). Известно, что карбиды и нитриды железа, ниобия, молибдена, титана кристаллизуются в интервале температур 1600–3900°С (Лидин и др., 2008; др.). Аморфные металлы в промышленности синтезируют из ультравысокотемпературных расплавов в виде тонких пленок при мгновенном охлаждении на холодной подложке при кристаллизации со скоростью 3000°/сек. Метастабильное состояние системы подтверждается тем, что в зернах с матрицей аморфного металла могут присутствовать аморфное и кристаллическое железо вместе с карбидами ниобия и самородным ниобием. Самородный ниобий встречен на Луне (Мохов и др., 2016) и как новый минерал не утвержден МКНМ ММА.

Формирование минерализации могло происходить или при прямом воздействии мантийных флюидов, или при зарождении флюидов в случае импактного взаимодействия мантийного слоя и метеороида, или проявлении самого импактного события. В БПВ в отличие от классических импактитов, отмечается обилие высокотемпературных и ультравысокобарических новообразований, которые для них не характерны.

Осуществление импактного катаклизма подтверждается обилием метеоритных фаз, возможным образованием металлических стекол в матрице которых встречается большая часть самородных, интерметаллических соединений, карбидов и нитридов. Среди пород БПВ пока не обнаружено классических импактитов, т. е. образованных при ударном столкновении и последующем переплавлением ассоциаций мишени (Петрографический..., 2008). Это тектиты, псевдотахилиты, зювиты, тагамиты описанные в Попигайской астроблеме (Масайтис и др., 1998). В БПВ не выявлены и фазовые переходы графита в алмаз, не отмечено катаклаза породообразующих минералов, что типично для пород мишени при импактных явлениях (Масайтис и др., 1998). В БПВ также не известны породы, которые можно было бы по структурно-текстурным особенностям и минеральному составу отнести к метеоритам. Не отмечается и свойственных импактитам повышенных содержаний платиноидов, прежде всего Ir. Однако в них и в метеоритах распространены одинаковые по составу, но различающиеся морфологией зерен и размерами самородные (Fe, C), интерметаллические фазы, муассанит, синоит, аваруит, цзефенгит, железистый фассаит, омфацит, жадеит и другие, аморфных фаз. Импактный механизм позволяет объяснить появление в породах металлических стекол, ультравысокобарических фаз, их неравномерное распределение в рассеянном состоянии в кислых, средних и основных породах БПВ.

Уникальную минерализацию в виде рассеянной вкрапленности, с широким кругом редчайших самородных, интерметаллических, аморфных, кристаллических фаз в трех структурно-вещественных комплексах БПВ ВЕК по обилию редких морфологических форм выделений и составам предлагается обозначить как бобруйскиты. Площадь их распространения в БПВ составляет минимум 8750 км<sup>2</sup>. Это крупнейшее сосредоточение самородных и интерметаллических видов, редких минералов, аморфных металлов на Земле.

По ультрадисперсным размерам и составам к бобруйскитам могут быть отнесены наблюдаемые в Карпатах, Кубано-Черноморском регионе, Днепровско-Донецкой впадине, Крыму дисперсные самородно-металлические частицы (Лукин, Самойленко, 2015). Их присутствие может отражать как факт распространения в Природе наноразмерных частиц самородных и интерметаллических видов, аморфных металлов, так и проявление импактного механизма минералообразования при их формировании.





Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН, при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00351а и в рамках выполнения Государственного задания по Проекту IX.129.1.3. (№ 0350-2016-0029).

#### Литература:

Левицкий В.И., Солодилова В.В., Завадич Н.С., Павлова Л.А., Левицкий И.В. Генетическая природа минерализации с самородными и интерметаллическими соединениями в Бобруйской кольцевой структуре (Республика Беларусь) // Доклады АН. 2018. Т. 481. № 2. С. 174–178.

Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Справочник по общей и неорганической химии: справочное издание. Химические свойства неорганических веществи. М.: Колос С. 690 с. Лукин А.Е. Самойленко И.И. О дисперсных самородно-металлических частицах в черносланцевых формациях эвксинского типа мегаловушках природного газа // Доклады НАН Украины. 2015. № 5. С. 103–110.

Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.И., Шафрановский, Г.И.; Селивановская, Т.В. Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ. 1998. 178 с.

Мохов А. В., Горностаева Т. А., Карташов П. М., Богатиков О. А. Самородный ниобий из реголита моря Кризисов // Доклады АН. 2016. Т. 469. № №6. С. 721–723.

Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ. 2008. 200 с.

Sekine T., He H., Kobayashi T., Shibata K. Sinoite  $(Si_2N_2O)$  shocked at pressures of 28 to 64 GPa// Amer. Mineral. 2006. V. 91. P. 463–466.

#### ТУРМАЛИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ В ШАРЫЖАЛГАЙСКОМ КОМПЛЕКСЕ ЮГО-ВОСТОЧНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

#### Левицкий И.В., Левицкий В.И.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ilevit@igc.irk.ru

Шарыжалгайский гранулитовый комплекс является хорошо изученной структурой, которой присущ довольно узкий спектра пород, связанных с проявлением гранулитового метаморфизма (Государственная геологическая карта, 2009; Грабкин, Мельников, 1980; Петрова, Левицкий, 1984 и др.). Тем не менее, вдоль трассы Иркутск-Слюдянка, в карьерах выявлено широкое развитие метаморфических и магматических пород близкого состава, но с турмалином и без него.

Турмалинсодержащие ассоциации приурочены к участкам развития амфибол- и биотитсодержащих гнейсов с редкими телами метаультрабазитов в гранит-мигматитовых полях. Среди них не обнаружены ассоциации гранулитовой фации с гиперстеном присущие шарыжалгайскому комплексу – двупироксеновые, биотит-двупироксеновые плагиосланцы и плагиогнейсы. Ведущими здесь являются мезолитовые биотитовые, амфиболовые и биотит-амфиболовые гнейсы, очень редко плагиогнейсы, амфиболовые плагиосланцы и сланцы. Как и в шарыжалгайском комплексе отмечается широкое развитие мигматитов, гранитоидов, пегматитов и гранит-пегматитов.

Среди них доминируют апориолитовые биотитовые и амфибол-биотитовые гнейсы, реже встречаются плагиогнейсы, мигматиты по ним (рис. 1а). В полях распространения гранитов, гранит-пегматитов отмечаются разной формы и мощности обособления гнейсов от 1,5 м до 2 см (рис. 1б). Среди гранитов распространены средне и крупнозернистые разности с турмалином (размером до 2–3 мм) и без него. Иногда, в гранитоидных и пегматоидных обособлениях наблюдаются узкие прослои и тени гнейсов с разноразмерными выделениями турмалина и апатита (рис. 2а). Пегматиты – породы с изометричным турмалином, иногда «поколотым», размером до 10 см длиной и в поперечнике до 1,5 см (рис. 2б). Широким распространением пользуются турмалиниты – меланократовые породы содержащие 60–80 % турмалина, 20–40 % полевых шпатов и





кварца. Они залегают в виде жильных согласных (рис. 3а) и секущих тел и линз, мощностью до 20 см, как в метаморфических породах, так и в гранитах, пегматитах, гранит-пегматитах. Самыми поздними являются маломощные прожилки турмалина мощностью до 2–3 мм во всех типах магматических и метаморфических пород секущие поперек их расположения гранит-пегматиты, мигматиты, гнейсы, турмалиниты (рис. 36).

Все перечисленные выше образования располагаются локально в полях проявления ультраметаморфических преобразований. Гнейсы отмечаются в виде пластов мощностью до 10 м, пропластков и линз разной мощности в мигматитах и гранитах (рис. 1a, б; 2a; 3a, б). Ведущим субстратом для новообразований являются мезолитовые биотитовые, амфиболовые и биотит-амфиболовые гнейсы (реже плагиогнейсы) за счет которых образуются калишпатовые и теневые калишпатовые мигматиты-граниты-пегматиты. В виде блоков и будин разных размеров в них встречаются мезолитовые и меланократовые биотитовые амфиболовые сланцы, и реже плагиосланцы с биотитом. Ультраметаморфические преобразования в них выражены в появлении прожилков гранитного состава. Неосома представлена в разной степени мигматизированными сланцами и гнейсами (рис. 1а, б), калишпатовыми мигматитами и теневыми мигматитами (рис. 2a), гранитами, гранит-пегматитами, пегматитами (рис. 2б). В них в разных количествах отмечаются как реликты сланцев и гнейсов, так и неравномерно распределенные минералы палеосомы – амфибола и биотита (рис. 1, 2). В целом, для участка, по сравнению с классическими шарыжалгайскими образованиями, отмечается редкое присутствие плагиомигматитов.



**Рисунок 1.** Взаимоотношения биотитовых и биотит-амфиболовых гнейсов и мигматитов (рис. 1a), послойное распределение реликтов гнейсов с гранитным и гранит-пегматитовым материалом с турмалином (рис. 1б).



Рисунок 2. Реликты маломощных слойков амфибол-биотитовых гнейсов, их «теней» в калишпатовых мигматитах, гранитах, пегматоидных обособлениях (2а). Пегматоидное выделение с катаклазированным турмалином (2б), ориентированным с направлением гнейсовидности вмещающих пород.





Граниты, гранит-пегматиты, пегматиты обычно имеют массивные структуры. Все они отмечаются как in situ субпараллельно с ними, в переслаивании с гнейсами, сланцами, так и в виде обособлений неправильной гнездовой и жильной формы. Между ними фиксируется изменение структурно-текстурных характеристик как с очень резкими, так и постепенными переходами от одной разновидности пород к другой (рис. 1, 2). Граниты имеют массивные структуры, средне-крупнозернистое сложение, пегматиты – крупнокристаллическое и гигантозернистое. Гранит-пегматиты характеризуются резкими взаимоотношениями пород разной зернистости, часто смещены по тектоническим зонам. Турмалин в мигматитах, гранитах, гранит-пегматитах появляется спорадически и в большинстве типов пород его нет. Обычно во всех разновидностях пород в крупных кристаллах отмечаются маломощные трещинки залеченные или кварцем, или полевыми шпатами (рис. 2б).



Рисунок 3. Согласное с гнейсами залегание турмалинитов в гнейсах (3а); прожилок турмалиновых пород постультраметаморфического этапа секущий гранит-пегматиты, мигматиты, гнейсы, турмалиниты (3б).

Выполненные петрогеохимические исследования показали, что мезолитовые биотитовые, амфиболовые и биотит-амфиболовые гнейсы при почти одинаковых содержаниях петрогенных элементов сильно варьируют по концентрациям редких элементов, особенно бора (рис. 4). Для большинства разновидностей гнейсов протолиты имели риолитовый состав. В них отмечаются существенные вариации бора, фтора, лития, РЗЭ. Выяснилось, что граниты, гранит-пегматиты, пегматиты с турмалином приурочены к участкам распространения пород с повышенными содержаниями бора (рис. 5). Некоторые разновидности протолитов риолитового состава были аномально обогащены бором (до 300 г/т). В участках, где в гнейсах отмечается низкие содержания бора – в гранитах, пегматитах, гранит-пегматитах турмалин отсутствует (рис. 6).

Полученные данные имеют важное значение для понимания процессов многообразия механизмов петрогенезиса в глубинных зонах, а также установления закономерностей формирования турмалиновой минерализации. В то же время возникают проблемы отнесения пород именно этого горизонта к шарыжалгайскому комплексу и проявления метаморфизма гранулитовой фации на этом участке.

Эти факты указывают на определяющую роль в формировании турмалинсодержащих мигматитов, гранитов, пегматитов, гранит-пегматитов при анатексисе обогащенных бором метаморфических пород субстрата – мезолитовых, биотитовых, амфиболовых и биотитамфиболовых (апориолитовых) гнейсов. При проявлении анатектических процессов и последующий кристаллизации в участках с протолитами обогащенными бором стало возможным образование турмалина в гранитах, пегматитах, гранит-пегматитах. Избыточный бор осаждался при проявлении постультраметаморфических процессов – становлении турмалинитов, а также при более низких Р-Т параметрах в маломощных турмалиновых прожилках.







**Рисунок 4.** Вариационная диаграмма содержаний петрогенных и редких элементов в биотитамфиболовых гнейсах без турмалина (1–3) и с турмалином (4).



Рисунок 5. Вариационная диаграмма содержаний петрогенных и редких элементов в породах с турмалиновой минерализацией. 1 – биотитовые и биотит-амфиболовые гнейсы; 2 – мигматиты; 3 – граниты; 4 – пегматиты; 5 – гранит-пегматиты; 6 – турмалинит.



Рисунок 6. Вариационная диаграмма содержаний петрогенных и редких элементов в породах без турмалина. 1 – немигматизированные биотитовые и амфибол-биотитовые гнейсы; 2 – мигматизированные биотитовые и амфибол-биотитовые гнейсы; 3 – интенсивно мигматизированные гнейсы; 4 – граниты и пегматиты.





Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.129.1.3. (№0350-2016-0029).

#### Литература:

Государственная геологическая карта РФ. Масштаб 1:1000000, N 48. (Под редакцией Галимовой Т.Ф.). С-Пб: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2009.

Грабкин О.В., Мельников А.И. Структура фундамента Сибирской платформы в зоне краевого шва. М.: Новосибирск: Наука, 1980. 90 с.

Крылов И.Н., Шафеев А.А. Особенности геологического строения поля развития шарыжалгайской серии пород в Юго-Западном Прибайкалье. Геология Прибайкалья. Путеводитель геол. экскурсии XII сессии АЗОПРО. Иркутск: Ин-т земной коры, 1969. С. 30–41.

# ОБ ОСОБЕННОСТЯХ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА Mg-МЕТАСОМАТИТОВ И ИХ ВОЗРАСТНЫХ СООТНОШЕНИЯХ С ДРЕВНИМИ ОБРАЗОВАНИЯМИ КУТИМСКОГО БЛОКА ЧУЙСКОЙ ГЛЫБЫ (СЕВЕРНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

#### Макрыгина В.А.<sup>1</sup>, Сальникова Е.Б.<sup>2</sup>, Толмачева Е.В.<sup>2</sup>, Ремизова А.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, vmakr@igc.irk.ru <sup>2</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

Кутимский блок является юго-западным окончанием Чуйской глыбы Северного Прибайкалья. Он обрамлен с севера-запада Левоминьским разломом, с юго-востока Абчадским, с юго-запада Даванской зоной смятия, с севера-востока долиной р. Россоми. В северной части Чуйской глыбы сохранились блоки гранулитов с К-Аг возрастом по амфиболу 3024±150 млн лет (Петров, Макрыгина, 1975). Наложенный в протерозое амфиболитовый метаморфизм и гранитизация закончились образованием известковощелочных гранитов чуйско-кодарскогого комплекса в среднем протерозое. Чуйская толща как на севере, так и на юго-западе по геохимическим данным реконструируется как протерозойская активная окраина Сибирского кратона (Макрыгина, 1981).

Особенностью Кутимского блока является широкое развитие субщелочной гранитизации (1,86–1,56 млрд лет, Rb-Sr), где мигматиты резко обогащены микроклином до 50-58%, а темноцветные минералы представлены лепидомеланом, гастингситом, ферригастсингтитом и эгирином. Вблизи Абчадского разлома в мигматитах появляются выплавки, кристаллизующиеся в виде граносиенит-порфиров. Высокая щелочность мигматитов и гранофировые структуры граносиенитов свидетельствуют о низком давлении и метасоматическом характере процесса мигматизации (Коржинский,1957; Макрыгина, 1981).

Но самое необычное, что по всей площади Кутимского блока картируются зоны рассланцевания, сложенные высокомагнезиальными сланцами и пересекающие все разновидности пород, включая основные дайки, мигматиты и гранофировые граносиениты. Линзы магнезиальных метасоматитов имеют длину от 20 до 800 и более метров при мощности от 2–3 до 200 м и часто зональны. Их состав зависит от того, какие породы они пересекают. При пересечении метасоматитами гнейсов и мигматитов повышенной глиноземистости от внешних зон Mg-биотит-парагонит-кордиерит-кварцевого состава следуют зоны флогопит-кордиерит-андалузит-кварцевого состава и иногда кварцевое ядро. В гранитах метасоматиты состоят из флогопит-мусковит-андалузит-кварцевого агрегата. Когда протолитом являются основные дайки или амфиболиты, метасоматиты представлены жедрит-антофиллит-гематитовыми сланцами с внешней зоной хлоритового сланца. Наличие в этом блоке таких экзотических пород было отмечено давно, но М.М.Мануйлова (Мануйлова и др., 1964) считала, что это продукт метаморфизма монтмориллонитовых глин.



Эти образования содержат много акцессорных минералов: монацита, ксенотима, циркона, апатита, рутила, а из рудных преобладает гематит, иногда до 1–2 об. %, реже магнетит, что говорит об окислительных условиях формирования метасоматитов. Еще реже встречается берилл, когда метасоматиты пересекают пегматиты. На р. Кутиме открыто Супруновское месторождение, где половина кварцевого ядра крупного пегматита сложена голубыми бериллами длиной до 60 см при толщине кристаллов до 15 см. Но эта кварцевая линза выходит за пределы пегматита в Мg-сланцы. В кварцевых ядрах линз метасоматитов часто образуются крупные кристаллы полудрагоценного сине-фиолетового прозрачного кордиерита, содержащего до 440 ррт бериллия.

Анализ состава метасоматитов показал их сильную обогащенность магнием – от 4,5– 5 мас. % MgO во флогопит-мусковит-кварцевых зонах до 12–17 мас % во флогопиткордиеритовых и до 26 мас. % в хлоритовой зоне. Проведен анализ минералов из метасоматитов на сканирующем электронном микроскопе СЭМ Mira 3 LMN TESKAN. Кордиериты показали устойчивый состав с увеличением магнезиальности от внешних к внутренним зонам линз от 70 до 90 %, из летучих содержат только воду (1,6–1,85 мас. %). Магнезиальность флогопитов и хлоритов также имеет диапазон 70–90 %. Слюды разнообразны: от Mg-биотита и парагонита во внешней зоне до флогопита во внутренней и Mg-мусковита в метасоматитах по гранитам. Редкоэлементный состав метасоматитов характеризуется высокими концентрациями Rb, Cs, Zr, Hf, Nb и REE. Сумма последних колеблется от 499 до 800 ppm, а в одном флогопит-кордиеритовом сланце достигает 2395 ppm. Эти данные отражают обогащенность пород монацитом и ксенотимом. Как и вмещающая чуйская толща, эти образования бедны Li, B, Ba.

Наблюдается явная зависимость химического и минерального состава метасоматитов от протолита, по которому они развиваются, при этом однообразно нарастающая источнике магнезиальность говорит об едином растворов, осуществляющих преобразование протолита. В сумме с зональным строением тел налицо все признаки магнезиального метасоматоза. По площади Кутимского блока метасоматиты распределены неравномерно, образуя некоторую температурную зональность со сгущением тел к разломам Левоминьскому и Абчадскому. На севере блока в ряде линз метасоматитов присутствует силлиманит, у Абчадского разлома на юге блока образуется андалузит. Это свидетельствует, с одной стороны, о снижении к югу температур образования метасоматитов, с другой стороны, о низких давлениях при их образовании. Процесс субщелочной гранитизации пород блока также протекал при низких давлениях, о чем говорит кристаллизация выплавок в виде гранофировых граносиенит-порфиров. Можно было бы предположить небольшой разрыв во времени процессов гранитизации и метасоматоза. В книге (Геохронология докембрия..., 1968) приведены K-Ar и Rb-Sr возрасты пород Кутимского блока от 350 до 620 млн лет для гнейсов, мигматитов и пегматитов, хотя более поздние определения показали их протерозойский возраст.

Первые наши данные по возрасту метасоматитов, полученные Е.Б. Сальниковой U-Pb (ID TIMS) методом по монациту (проба AK117), оказались молодыми – 368,2±1,5 млн лет, что исключает их генетическую связь с процессом гранитизации. Подобный же возраст получен ею для циркона из берилла из Супруновского месторождения – 333±1 млн лет. Изучение Л.В. Толмачевой цирконов из пробы AK117 показало, что они неоднородны: большая часть зерен состоит из ядер со следами растворения. Ядра обрастают субидиоморфными оболочками, которые в отличие от ядер с многочисленными включениями высококонцентрированных рассолов или расплавов, содержат только игольчатый апатит и газообразную CO<sub>2</sub>, что характерно для гидротермальных образований. По ассоциациям минералов метасоматитов можно также предположить, что температуры были невысокими – порядка 500–580 °C. При таком экзотическом составе минералов биминеральные геотермометры не годятся, а расчеты с использованием программного комплекса СелекторС еще только предстоят, так же как определение возраста по цирконам,





но есть надежда получить два возраста, которые прояснят генезис этих уникальных метасоматических образований, развитых регионально по всему Кутимскому блоку.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0007 и при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00172).

#### Литература:

Геохронология докембрия Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Л. 1968. 332. Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 104 с.

Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма умеренных и низких давлений. Новосибирск: Изд-во Наука, 1981, 199 с.

Мануйлова М.М., Васьковский Д.П., Гурулев С.А. Геология докембрия Северного Прибайкалья. М. Л.: Наука, 1964, 226 с.

Петров Б.В., Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Новосибирск: Изд-во Наука, 1975, 342 с.

#### ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ИЗОТОПИИ МЕДИ Pt-Fe МИНЕРАЛОВ: ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ

#### Малич К.Н., Окунева Т.Г., Солошенко Н.Г., Баданина И.Ю., Карпова С.В.

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, dunite@yandex.ru

Большинство благороднометальных месторождений, тесно связанных с клинопироксенит-дунитовыми массивами, часто называемых зональными или массивами Урало-Аляскинского типа, сосредоточено в России (Урал, Дальний Восток, Восточная Сибирь). Несмотря на их длительное изучение, проблемы генезиса пород и руд, состава источников силикатного и рудного вещества трактуются различно, оставаясь предметом непрекращающихся дискуссий. В отличие от данных Re-Os изотопии, которые ранее позволили охарактеризовать различные источники вещества и полистадийную природу благороднометального минералообразования, изотопная систематика платины, серы и меди для платиноидной минерализации данного типа геологических объектов до сих пор остаётся не изученной.

К характерным особенностям изотопного состава меди в различных рудообразующих системах относятся: (1) близкие к нулю значения  $\delta^{65}$ Cu Cu-содержащих минералов; (2) диапазон значений  $\delta^{65}$ Cu в большинстве геологических образований превышает 1 ‰; (3) минералы, подверженные низкотемпературным окислительно-восстановительным процессам, имеют значительно более переменные значения  $\delta^{65}$ Cu, чем минералы, образовавшиеся при высоких температурах (Larson et al., 2003; Mathur et al., 2009, 2012 и ссылки в них).

В нашем сообщении обсуждаются оригинальные данные по химическому составу и изотопии меди Pt-Fe минералов на примере Нижнетагильского и Светлоборского клинопироксенит-дунитовых массивов на Среднем Урале и Гулинского массива ультраосновных и щелочных пород с карбонатитами Полярной Сибири (Золоев и др., 1999; Иванов, 1997; Малич, 1999; Kogarko et al., 1995). Аналитические исследования выполнены в ЦКП «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН. Для исследования морфологии и химического состава Pt-Fe минералов были использованы сканирующая микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (СЭМ JSM-6390LV, Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80, Oxford Instruments; CAMECA SX 100). Для определения изотопного состава меди в Pt-Fe минералах использован метод, включающий селективное выделение меди из раствора исследуемого образца с последующим высокоточным определением изотопного значения  $\delta^{65}$ Cu с





помощью мультиколлекторной масс-спектрометрии в индуктивно-связанной плазме. Изотопные измерения во фракции меди проведены методом брекетинга на мультиколлекторном спектрометре Neptune Plus (Thermo Fisher) с использованием стандарта NIST SRM 976. Изотопный состав меди вычислялся по формуле  $\delta^{65}$ Cu (‰)=[( $^{65}$ Cu/ $^{63}$ Cu)oбp/( $^{65}$ Cu/ $^{63}$ Cu)стд – 1)]×1000. Точность определения  $\delta^{65}$ Cu составляла ±0.14‰ (2 $\sigma$ ). Детальная характеристика аналитических методов приведена в работах (Баданина и др., 2013; Okuneva et al., 2022).



Рисунок. Особенности состава Pt-Fe минералов из россыпей (а) и хромититов (б) Светлоборского массива, россыпей (в) и хромититов (г) Нижнетагильского массива в координатах Pt+(Ir,Os,Rh,Pd) – Cu+Ni – Fe, ат. %. Звездочками показаны изоферроплатина, тетраферроплатина и туламинит.

Подавляющее большинство МПГ из хромититов и россыпных благороднометальных месторождений Среднего Урала образованы Pt-Fe минералами (рис.), среди которых доминируют высокотемпературные железистая платина (Pt<sub>2</sub>Fe) и изоферроплатина (Pt<sub>3</sub>Fe) с включениями Os-Ir сплавов, Ru-Os сульфидов ряда лаурит-эрликманит (RuS<sub>2</sub>-OsS<sub>2</sub>), Ir-Rh сульфидов ряда кашинит-боуит (Ir<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) и Ir-Rh тиошпинелями ряда купроиридсит–купрородсит–феррородсит (CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-CuRh<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–FeRh<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) (Малич и др., 2017). Подавляющее большинство МПГ из россыпей Гулинского массива образованы Os-(Ir-Ru) твердыми растворами или минералами осмия (Malitch et al., 2002), которые преобладают над железистой платиной, Ru-Os сульфидами, маланитом (CuPt<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) и некоторыми другими МПГ (Malitch, Thalhammer, 2002).

Концентрации меди в изученных образцах железистой платины и изоферроплатины изменяются в пределах 0.5–1.6 и 0.5–1.3 мас. % Си, соответственно. Значения  $\delta^{65}$ Си для данных Си-содержащих МПГ варьируют в диапазоне от -0.37 до 0.31 ‰ (среднее  $\delta^{65}$ Си=0.03 ‰ (n=10) при среднеквадратичном отклонении, равном 0.20 ‰). Наложенный низкотемпературный парагенезис МПГ представлен твердыми растворами ряда





тетраферроплатина (PtFe) – туламинит (PtFe<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>) (рис. 1), а также Pt-Cu и Pd-Cu сплавами. Концентрации меди в данных МПГ варьируют в пределах от 1–2 мас. % Cu в тетраферроплатине до 28–29 мас. % Cu в Pd-Cu сплаве; значения  $\delta^{65}$ Cu характеризуются облегченными изотопными составами меди в диапазоне от -1.15 до -0.83 ‰ (среднее из 6 определений -1.07 ‰ при среднеквадратичном отклонении 0.12 ‰). Формирование данной ассоциации МПГ большинством исследователей связывается с серпентинизацией ультрамафитов (Cabri, 2002; Nixon et al., 1990). В данном контексте, облегчение изотопного состава меди во вторичных Cu-содержащих МПГ по сравнению с таковым в железистой платине и изоферроплатине ( $\delta^{65}$ Cu= -1.07±0.12 ‰, n=6 и  $\delta^{65}$ Cu=0.03±0.20 ‰, n=10, соответственно) свидетельствует о вторичной природе изотопных вариаций в результате фракционирования меди при низкотемпературном преобразовании ультраосновных пород.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-27-00140.

#### Литература:

Баданина И.Ю., Малич К.Н., Мурзин В.В., Хиллер В.В., Главатских С.П. Минералогогеохимические особенности платиноидной минерализации Верх-Нейвинского дунитгарцбургитового массива (Средний Урал, Россия) // Труды ИГГ УрО РАН. 2013. Т. 160. С. 188–192.

Золоев К.К., Волченко Ю.А., Коротеев В.А., Малахов И.А., Мардиросьян А.Н., Хрыпов В.Н. Платинометальное оруденение в геологических комплексах Урала. Екатеринбург: ОАО «Уральская геологосъемочная экспедиция», 2001. 199 с.

Иванов О.К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала: минералогия, петрология, генезис. Екатеринбург: Уральский госуниверситет, 1997. 488 с.

Малич К.Н. Платиноиды клинопироксенит-дунитовых массивов Восточной Сибири (геохимия, минералогия, генезис). С-Пб.: Санкт-Петербургская картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 1999. 296 с.

Малич К.Н., Степанов С.Ю. Баданина И.Ю., Хиллер В.В. Коренная платиноидная минерализация зональных клинопироксенит-дунитовых массивов Среднего Урала (Россия) // Доклады АН. 2017. Т. 476. № 4. С. 440–444.

Cabri L.J. The platinum-group minerals // The geology, geochemistry, mineralogy and beneficiation of the platinum-group elements (Cabri L.J. ed.). Special volume 54. Canadian institute of mining, metallurgy and petroleum. 2002. P. 13–129.

Kogarko L.N., Kononova V.A., Orlova M.P., Wooley A.R. Alkaline Rocks and Carbonatites of the World. Pt 2: Former USSR. London: Chapman and Hall. 1995. 226 p.

Larson P.B., Maher K., Ramos F.C., Chang Z.S., Gaspar M., Meinert L.D. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments // Chemical Geology. 2003. V. 201. № 3–4. P. 337–350.

Malitch K.N., Auge T., Badanina I.Yu., Goncharov M.M., Junk S.A., Pernicka E. Osrich nuggets from Au-PGE placers of the Maimecha-Kotui Province, Russia: a multidisciplinary study // Mineralogy and Petrology. 2002. V. 76. P. 121–148.

Malitch K.N., Thalhammer O.A.R. Pt-Fe nuggets derived from clinopyroxenite-dunite massifs, Russia: a structural, compositional and osmium-isotope study // Canadian Mineralogist. 2002. V. 40. P. 395–418.

Mathur R., Ruiz J., Casselman M.J., Megaw P., van Egmond R. Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Canariaco Norte porphyry copper deposit, Northern Peru // Mineralium Deposita. 2012. V. 47. P. 755–762.

Mathur R., Titley S., Barra F., Brantley S., Wilson M., Phillips A., Munizaga F., Maksaev V., Vervoort J., Hart G. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits // Journal of Geochemical Exploration. 2009. V. 102. P. 1–6.

Nixon G.T., Cabri L.J., Laflamme G.J.H. Platinum-group element mineralization in lode and placer deposits associated with the Tulameen Alaskan-type complex, British Columbia // Canadian Mineralogist. 1990. V. 28. P. 503–535.

Okuneva T.G., Karpova S.V., Streletskaya M.V., Soloshenko N.G., Kiseleva D.V. The method for Cu and Zn isotope ratio determination by MC ICP-MS using the AG MP-1 resin // Geodynamics & Tectonophysics. V. 13. № 2s. 0615. DOI: 10.5800/GT-2022-13-2s-0615





#### ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СТРОНЦИЯ В ПРЕСНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

#### Малов А.И.

#### Федеральный исследовательский Центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаверова УрО РАН, г. Архангельск, Россия, malovai@yandex.ru

Исследования были выполнены на 17 пробах пресных подземных вод, отобранных из водоносного горизонта карбонатных отложений верхнего подъяруса казанского яруса верхней перми (P<sub>2</sub>kz<sub>1</sub>) в Мезенском районе Архангельской области. Было установлено, что в пробах воды с высокими концентрациями Sr (7 – 40 мг.л<sup>-1</sup>) общая минерализация (TDS) увеличивается от ~0,4 до 1 г.л<sup>-1</sup> при снижении pH от ~8 до 7, и концентрации Sr повышаются в тех же направлениях. Крайнов с соавторами (2012) также пришли к выводу, что содержание Sr в пресных водах уменьшается с увеличением их щелочности. Однако корреляция высоких концентраций Sr и TDS (R<sup>2</sup> = 0,82) значительно выше, чем корреляция высоких концентраций Sr и pH (R<sup>2</sup> = 0,44). Возможно, это отражает малое количество Sr, перешедшего в воду из карбонатных пород, растворение которых способствует буферизации pH до нейтральных значений (Macgrove, 2021). Высокие концентрации Sr также коррелируют с основными ионами, кроме Ca<sup>2+</sup> (R<sup>2</sup> = 0,16). Особенно выделяется Mg<sup>2+</sup> (R<sup>2</sup> = 0,7). Наблюдается тенденция к увеличению миллиграмм-эквивалентных концентраций Mg<sup>2+</sup> с увеличением TDS (R<sup>2</sup> = 0,52) и практическое отсутствие корреляции между Ca<sup>2+</sup> и TDS (R<sup>2</sup> = 0,23). Также обнаружено

уменьшение концентрации  $Ca^{2+}$  в течение времени пребывания подземных вод в водоносном горизонте с одновременным увеличением концентраций Sr и  $Mg^{2+}$ ,

линейное увеличение молярных отношений Mg<sup>2+</sup>:Ca<sup>2+</sup> и экспоненциальное увеличение молярных отношений Sr:Ca<sup>2+</sup>.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что влияние увеличения концентрации  $Mg^{2+}$  на увеличение концентрации Sr, по-видимому, опосредовано и отражает снижение концентрации Ca<sup>2+</sup>, которое, возможно, в какой-то мере компенсируется увеличением концентрации Sr. Этот процесс многие исследователи связывают с дедоломитизацией карбонатных пород (Plummer, 1977; Back et al., 1983) (рис. 1). Однако раздельный анализ одновременных изменений концентраций Ca и Sr в подземных водах при высоких и низких концентрациях Sr в течение времени пребывания подземных вод в водоносном горизонте показывает не столь определенные зависимости, в связи с чем целесообразно проверять их дополнительно на более обширном материале.

Корреляция высоких концентраций Sr с HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> также значима (R<sup>2</sup>=0,69) в связи с тем, что HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> является основным компонентом пресных вод, определяющим их TDS до 0,7 г.л<sup>-</sup> <sup>1</sup> (R<sup>2</sup> = 0,99). Однако в более минерализованных водах его «вытесняют» SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Cl<sup>-</sup> (Лиманцева, Рыженко, 2008). Кроме того, концентрация Ca<sup>2+</sup> увеличивается пропорционально концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> также примерно до значений TDS около 0,7 г.л<sup>-1</sup>, затем его «вытесняет» Na<sup>+</sup>. Поэтому с учетом установленной зависимости между увеличением концентраций Sr, Cl<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup> с TDS и тенденцией к увеличению концентраций Sr с увеличением содержания Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> (R<sup>2</sup> = 0,46 и 0,38, соответственно), на первый взгляд, более уместно говорить о заметном эффекте подъема солоноватых вод, содержащих Sr, из более глубоких частей водоносного горизонта.

Солоноватые воды водоносного комплекса карбонатных отложений нижнего подъяруса казанского яруса верхней перми имеют среднюю минерализацию 3,1 г.л<sup>-1</sup> и Na-Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> состав. Воды слабощелочные (pH 7,3), среднее содержание стронция 9 мг.л<sup>-1</sup> (Иванова, 2014). Нетрудно подсчитать, что для достижения TDS смеси 0,7–0,98 г.л<sup>-1</sup> необходимо смешивание 1 части солоноватой (3,1 г.л<sup>-1</sup>) воды с 8–4 частями пресной воды





(0,41 г.л<sup>-1</sup>). Однако для достижения концентрации Sr в смеси 7 мг.л<sup>-1</sup> его концентрация в воде с TDS 0,41 г.л<sup>-1</sup> уже должна быть 6,5-6,75 мг.л<sup>-1</sup>. То есть влияние апвеллинга солоноватой воды значимо в плане повышения TDS смеси и незначительно в отношении влияния на увеличение концентраций Sr.



**Рисунок 1.** График зависимости Sr:Ca<sup>2+</sup> от Mg<sup>2+</sup>:Ca<sup>2+</sup>, показывающий экспоненциальное увеличение концентрации Sr одновременно с увеличением концентрации Mg<sup>2+</sup> и снижением концентрации Ca<sup>2+</sup> в подземных водах вследствие процесса дедоломитизации.

Тенденция роста концентраций Sr с увеличением  $SO_4^{2-}$  ( $R^2 = 0,5$ ) и значительное увеличение концентраций  $SO_4^{2-}$  с увеличением TDS свидетельствует о формировании высоких концентраций Sr в подземных водах в основном за счет растворения гипса и целестина.

Наблюдается преобладание подземных вод с высоким содержанием Sr в области восстановительных условий, наряду с низкими концентрациями U (0.0n мкг.л<sup>-1</sup>). Это видимо связано с замедленным водообменом в этой области и относительно слабым ее промыванием, в результате чего здесь сохраняются включения целестина. Аналогичную тенденцию отмечают и другие исследователи (Musgrove, 2021; Plechacek et al., 2022).

Закономерность этой тенденции подтверждается и преобладанием высоких концентраций Sr в скважинах, расположенных на низких отместках рельефа, особенно - в приречных низинах (рис. 2).

Низкие концентрации Sr в подземных водах (<7 мг.л<sup>-1</sup>) не коррелируют с pH и TDS. Их неизменность имеет место в среднем на уровне 2,6 мг/л. Они также не коррелируют с компонентами ионного состава подземных вод. Концентрации большинства ионов в подземных водах с низким содержанием Sr заметно ниже, чем в подземных водах с высоким содержанием Sr. Исключение составляют HCO3<sup>-</sup> и Ca<sup>2+</sup>. Концентрации SO4<sup>2-</sup> особенно низки, и отсутствует корреляция между Sr и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $\mathbb{R}^2 = -0,1$ ), что свидетельствует о формировании концентраций Sr в этих водах за счет относительно редких включений гипса и целестина. Концентрации Cl- и Na+ также снижены, что свидетельствует о меньшем влиянии подтягивания солоноватой воды из более глубоких частей водоносного комплекса. Однако расчеты смешивания, аналогичные приведенным выше, показывают, что смесь с TDS 0,76 г.л<sup>-1</sup> может быть получена путем смешивания 1 части солоноватой (3,1 г.л<sup>-1</sup>) воды с 8 частями пресной воды (0,47 г.л<sup>-1</sup>). А для достижения концентрации Sr в смеси 2,6 мг.л<sup>-</sup> <sup>1</sup>его концентрация в воде с TDS 0,47 г.л<sup>-1</sup> должна быть 1,8 мг.л<sup>-1</sup>, т.е. апвеллинговое влияние солоноватых вод на увеличение концентрации Sr значительно (44%). Процессы дедоломитизации практически не влияют на увеличение содержания Sr в этом типе подземных вод (рис. 1).



Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ г. Иркутск, 21–25 ноября 2022 г.





Рисунок 2. Концептуальная модель формирования высоких и низких концентраций Sr в пресных подземных водах на Северо-Западе России.

Таким образом, основные факторы, влияющие на формирование высоких концентраций Sr в пресных подземных водах, а именно: 1) значительное увеличение концентраций  $SO_4^{2-}$  при повышении TDS, свидетельствующее о прогрессирующем растворении гипса и целестина, 2) дедоломитизация с уменьшением концентрации Ca<sup>2+</sup> в воде, частично компенсируемом повышением концентрации Sr – отсутствуют в подземных водах с низким содержанием Sr.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № АААА-А19-119011890018-3), РФФИ (проект № 20-05-00045 А).

#### Литература:

Иванова Н.И., 2014. Закономерности распределения стронция в подземных водах и вмещающих породах водоносного горизонта юго-восточной части Северодвинского артезианского бассейна. Вестник МГУ. Геология. 69–4, 258–266.

Крайнов, С.Р.; Рыженко, Б.Н.; Швец В.М., 2012. Геохимия подземных вод. Фундаментальные, прикладные и экологические аспекты. Москва, ЦентрЛитНефтеГаз, 672 с.

Back, W., Hanshaw, B.B., Plummer, L.N., Rahn, P.H., Rightmere, C.T., Rubin, M., 1983. Process and rate of dedolomitization: mass transfer and 14C dating in a regional carbonate aquifer. Geol. Soc. Am. Bull. 94, 1415–1429.

Limantseva, O.A., Ryzhenko, B.N., 2008. Model for Sr accumulation in the Carboniferous deposits of the Moscow artesian basin. Geochem. Int. 46, 935–944.

Musgrove, M., 2021. The occurrence and distribution of strontium in U.S. groundwater. Appl Geochem 126, 104867

Plechacek, A., Scott, S.R., Gotkowitz, M.B., Ginder-Vogel, M., 2022. Strontium and radium occurrence at the boundary of a confined aquifer system. Appl Geochem 142, 105332

Plummer, L. N., 1977. Defining reactions and mass transfer in part of the Floridan Aquifer. Water Resour. Res. 13, 801–812.

#### РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ (TXRF) ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ГЕОЛОГИЧЕСКИМ ОБЪЕКТАМ

#### Мальцев А.С., Пашкова Г.В.

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия, artemmaltsev1@gmail.com

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (TXRF) в настоящее время является одним из немногих аналитических методов, обеспечивающих быстрый и





экономичный многоэлементный анализ различных жидких и твердых образцов. Основные преимущества TXRF по сравнению с другими спектральными методами заключаются в следующем:

небольшой объем пробы (диапазон мкл-мл или мкг-мг);

разнообразие процедур пробоподготовки (прямой анализ, кислотное разложение, концентрирование или экстракция);

количественное определение способом внутреннего стандарта (внешняя калибровка не требуется);

быстрый скрининг (полуколичественный и количественный многоэлементный анализ в течение 200–1000 с);

низкие эксплуатационные расходы.

Благодаря вышеперечисленным преимуществам TXRF обладает большим потенциалом в геохимических, геологических и археологических исследованиях, но требует методических исследований.

В докладе представлен наш опыт применения TXRF-спектрометрии для элементного анализа апатита, керамики, отложений, руд и осадков. Особое внимание уделено процедуре пробоподготовки, поскольку она является одним из основных источников погрешностей измерения. Приготовить тонкий однородный образец из твердого образца со сложной минеральной матрицей непросто. Стратегию пробоподготовки следует подбирать с учетом особенностей объекта, содержания определяемых элементов и точности, необходимой для надежной интерпретации. Рассмотрены примеры приготовления суспензии для экспрессанализа руд и осадков, оригинальные приемы химического разложения апатита и керамики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-00035, https://rscf.ru/project/22-77-00035/. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН.

#### К ВОПРОСУ О МОНИТОРИНГЕ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ (CO3) В ПЕЛАГИАЛИ ОЗЕРА БАЙКАЛ

#### Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, mamontow@igc.irk.ru

Озеро Байкал является уникальным природным объектом нашей планеты. 1/5 часть не замороженных пресных вод сосредоточена в трех его котловинах. Максимальная глубина Байкала составляет 1637 метров. Видовой состав флоры и фауны озера Байкал на 2/3 состоит из эндемиков (Атлас Байкала, 1993). Эти и многие другие его выдающиеся характеристики стали причиной повышенного интереса мировой общественности к озеру и включению его в 1996 г. во всемирное наследие ЮНЕСКО, обращая таким образом внимание на необходимость бережного отношения к водоему и его обитателям. В 2011 г. наша страна ратифицировала международное соглашение по СОЗ на своей территории, взяв на себя обязательства осуществлять контроль за СОЗ и по возможности ликвидировать их на своей территории (Федеральный закон от 27.06.2011 N 164-ФЗ). Проведение мониторинга СОЗ в этом ключе, является важной задачей как чисто научного, так и прикладного характера.

Первые исследования СОЗ в Байкале были начаты с определения полихлорированных бифенилов (ПХБ), ДДТ и ГХЦГ в байкальской нерпе в рамках поиска мировой научной общественностью фоновых регионов, где бы обитали ластоногие млекопитающие. Полученные величины были определены авторами как фоновые концентрации (Бобовникова и др., 1985). В последующие годы проблеме СОЗ в Байкале было посвящено значительное количество работ. В частности, было найдено, что разница концентраций





ПХБ в водах Байкала между северной и южной котловиной достигает 10 раз с максимальными концентрациями в южной части Байкала (Kucklick et al., 1994), а разница концентраций ПХБ в голомянках до 3 раз (Mamontov et al., 1998). Состав ПХБ соответствует коммерческому составу «Совол» российского производства (Тарасова и др., 1995; Iwata et al., 1995) Были более подробно исследованы СОЗ во всех главных звеньях трофической сети озера Байкал и прилегающих территорий. Основными СОЗ озера были названы ПХБ и ДДТ (Kucklick et al., 1996). Найденные в начале 90-х концентрации СОЗ в жире байкальской нерпы оказались значительно выше найденных ранее Бобовниковой с соавторами (Бобовникова и др., 1985) и были отмечены как способные вызвать ослабление иммунной системы (Nakata et al., 1995) и таким образом спровоцировать повышенную чувствительность к собачьей чумке, поразившей байкальскую нерпу в 1987-88 гг. (Osterhaus and Ludlow, 2018). Найденные уровни ПХДД/Ф оказались сравнимыми с другими районами северного полушария испытывающими значительное химическое загрязнение (Tarasova и др., 1997) Пути поступления СОЗ в Байкал были определены как посредством локального воздушного переноса ПХДД/Ф и ПХБ от Усолья-Сибирского (Mamontov et al., 2000) и дальнейшего выноса с речным стоком (Iwata et al., 1995; Kucklick et al., 1996), так и в результате непосредственного выноса ДДТ с водами реки Селенга (Zhulidov et al., 2000). Дальнейшие исследования жира нерп показали некоторое снижение концентраций СОЗ к 2002 году (Tsydenova et al., 2004). Тем не менее, дальнейшего улучшения ситуации к 2017 году не произошло (Mamontov et al., 2019). Исследования содержания ПХБ в прибрежных почвах Байкала (Mamontov et al., 2015; Mamontov et al., 2018) подтвердили разность воздушного поступления СОЗ в разные котловины Байкала и показали непостоянство этого процесса.

Во всем мире общепризнанными объектами мониторинга СОЗ являются морские млекопитающие. Это и определило выбор байкальской нерпы, как главного объекта наблюдений. Для того что бы выявить средний уровень загрязнения, этого более чем достаточно. Тем не менее, особенности озера Байкал, как показали дальнейшие исследования, таковы, что уровни СОЗ значительно варьируют по акватории озера и выбрать одну точку пробоотбора для наблюдения за всем водоемом невозможно. При этом недостатками байкальской нерпы, как объекта мониторинга СОЗ, являются:

Большая продолжительность жизни нерпы (до 56 лет (Пастухов, 1983)), когда становится сложным определить период, когда произошло изменение концентраций СОЗ в среде и самой нерпе.

Значительные миграции нерпы между котловинами. Это не позволяет определить, в каком районе Байкала произошло накопление основного количества токсикантов.

Как оказалось, байкальская нерпа способна значительно метаболизировать часть CO3 (Mamontov et al., 1997). Таким образом, теряется часть важной информации о содержании CO3 в Байкале.

Добыча нерпы, включенной в красную книгу, даже для целей мониторинга загрязнения, является проблемой этического характера. Использование же для этого падших животных не всегда возможно по причине их почти полного отсутствия на берегах в некоторые годы.

Таким образом возникает необходимость использовать для мониторинга СОЗ в Байкале другие решения. В 1998 г. нами было предложено использовать для этих работ голомянок, рыб, обитающих почти исключительно в пелагиали озера от поверхности и до самого дна при концентрировании основной численности на глубинах от 400 до 900 метров. В настоящее время, после более чем 20 лет исследований, нами представляется целесообразным использовать исключительно старшие возрастные формы большой голомянки (*Comephorus baikalensis* (PALLAS, 1776)) последних двух лет жизни.

Такие биопробы характеризуются следующими характеристиками:



Сравнительно небольшая продолжительность жизни, отсутствие передачи значительного количества СОЗ от самки к эмбрионам и малый, ограниченный 2–3-летним сроком период резкого накопления липидов позволяет оценивать периоды в 2–3 года.

Большая голомянка ведет малоподвижный образ жизни и соответственно в пределах котловин является достаточно точным показателем их загрязненности.

Большая голомянка не способна метаболизировать СОЗ и таким образом искажать общую картину накопления СОЗ

Большая голомянка является одной из самых распространенных рыб пелагиали Байкала. И таким образом отсутствует проблема с добычей материалов для исследований.

Концентрации СОЗ в большой голомянке более подвержены сезонным колебаниям чем в нерпе, тем не менее отбирая пробы в одно и то же время можно получить ряды многолетних наблюдений, обладающих едиными характеристиками.

В результате проведенных работ получены данные содержания СОЗ за 20-летний период с 1997 по 2017 гг. Используя данные, полученные зарубежными авторами в 1992 г. (Kucklick et al., 1996), как исходные данные наблюдения за СОЗ в голомянках, можно говорить, что концентрации ПХБ в Южном Байкале были относительно стабильными с начала 1990-х годов и по 2017 г., составляя около 1 мкгПХБ/г липидов. Никаких трендов к увеличению или уменьшению концентраций не наблюдалось. На основе этих данных, сравнивая с данными по нерпе, можно утверждать, что исключительно высокие концентрации ПХБ И ДДТ, найденные в нерпе начала 90-х годов прошлого века, являются следствием значительного загрязнения Байкала этими соединениями во второй половине 1980х годов, а период падения концентраций в нерпе к 1998-2002 годам, является временем отклика на снижение концентраций ПХБ в окружающей среде (водах Байкала и его трофической сети).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант на реализацию крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технического развития (проект "Основы, методы и технологии цифрового мониторинга и прогнозирования экологической обстановки Байкальской природной территории", № 13.1902.21.0033).

#### Литература:

Атлас Байкала, Москва: Федеральная служба геодезии и картографии России, 1993, 160 с. Федеральный закон от 27.06.2011 N 164-ФЗ http://docs.cntd.ru/document/901821036

Бобовникова Ц.И., Вирченко Е.П., Дибцева А.В. и др. Морские млекопитающие как индикаторы загрязнения фоновых районов хлорорганическими пестицидами и полихлорбифенилами // Совершенствование регионального мониторинга состояния озера Байкала. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. С.49–54.

Kucklick J.R., Bidleman T.F., McConnell L.l. et al. Organochlorines in the Water and Biota of Lake Baikal, Siberia. // Environmental Science and Technology. 1994. Vol.28, No. 1. P. 31–37.

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. Vol. 39. P. 319–322.

Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Коморникова Н.В., Мамонтова Е.А., Митрошков А.В. Об источниках поступления, миграции и устойчивости диоксинов и родственных им соединений в Байкале. // Диоксины: экологические проблемы и методы - анализа, Уфа, 1995, с. 74–81.

Iwata H., Tanabe S., Ueda K., Tutsukawa R. Persistent organochlorine residues in air water, sediments and soil from the Lake Baikal Region // Environ. Sci. Technol. 1995. Vol. 29. P. 792–801.

Nakata H., Tanabe S., Tatsukawa et al. Persistent Organochlorine Residues and Their Accumulation Kinetics in Baikal Seal (Phoca sibirica) from Lake Baikal, Russia // Environmental Science and Technology. 1995. Vol.29, No. 11. P. 2877–2885.

Kucklick J.R., Harvey H.R., Ostrom R.H. Organochlorine dynamics in the pelagic food web of Lake Baikal. //Environ. Technology and Chemistry. 1996. V. 15. No. 8. P.1388–1400.

Osterhaus Jo WK, Ludlow M AD. Transmission of morbilliviruses within and among marine mammals. Current Opinion in Virology 2018; 28:133–41.





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. Vol. 34, No. 11. P. 2419–2427.

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.

Zhulidov A.V., J.V. Headley, D.F. Pavlov, R.D. Robarts, L.G. Korotova, Yu.Ya. Vinnikov and O.V. Zhulidova. (2000). Riverine fluxes of the persistent organochlorine pesticides hexachlorcyclohexane and DDT in the Russian Federation. Chemosphere, 41 (6): 829–841.

Tsydenova O., Minh T. B., Kajiwara N., Batoev V., and Tanabe S., "Recent contamination by persistent organochlorines in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from Lake Baikal, Russia, Marine Pollution Bulletin, vol. 48, №. 7–8, pp. 749–758, 2004.

Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N. Persistent Organic Pollutants in Baikal Seal (*Pusa sibirica*) Blubber // Russian Journal of General Chemistry. 2019. Vol. 89, №. 13. P. 2791–2797.

Mamontov A.A., Tarasova E.N., Mamontova E.A., Kerber E.V. The change of polychlorinated biphenyls content in soil of coastal zone of Lake Baikal in 1997–2012 // Russian Journal of General Chemistry, 2015, Vol. 85, No. 13, pp. 2945–2951

Mamontov A.A., Tarasova E.N., Mamontova E.A. Persistent Organic Pollutants in Soils of Southern Baikal // Russian Journal of General Chemistry, 2018, Vol. 88, №. 13, pp. 2862–2870.

Пастухов В.Д. Нерпа Байкала. Новосибирск: «Наука», 1993. 271с.

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. Vol. 32. P. 272–277.

#### ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ (ПХБ) И ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ (ХОП) В СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

#### Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, elenam@igc.irk.ru

Стойкие органические загрязнители (СОЗ), включая полихлорированные бифенилы (ПХБ), хлорорганические пестициды (ХОП) (дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и гексахлорциклогексан (ГХЦГ)), гексахлорбензол (ГХБ) и пентахлорбензол – искусственно созданные соединения, не обнаруживаемые в определимых количествах в окружающей среде до начала их производства и использования человеком (Stockholm Convention, 2020). СОЗ переносятся на значительные расстояния посредством атмосферного воздуха от источников их образования и/или использования. СОЗ долгое время сохраняются в абиотических компонентах окружающей среде, в том числе в почве, откуда они также могут испаряться и поступать в воздух. Снеговой покров, отобранный весной до снеготаяния, является косвенным показателем загрязнения СОЗ атмосферы, особенно в зимний период года.

Проведенными ранее исследованиями показано существование давнего значительного промышленного источника ПХБ, ГХБ и других промышленных СОЗ в Усолье-Сибирском, который оказывает влияние на наземные экосистемы прилегающих районов (Mamontov et al., 2000; Mamontoвa и др., 2016). Кроме того, в исследованиях ХОП в почвах и продукции сельских хозяйств, расположенных в долине р. Ангары, найдено накопление данных соединений в результате использования ХОП в прошлом (Mamontova et al., 2007; Mamontosa и др., 2016). Исследования СОЗ в снеговом покрове южного Прибайкалья проводили в 1994, 1996, 2003, 2009-2013, 2016-2020 гг. (Мамонтова и др., 2001, 2019; Mamontov et al., 2004; Mamontova et al., 1997).

Цель настоящего исследования – представить данные о современном содержании 37 конгенеров полихлорированных бифенилов (ПХБ) и хлорорганических пестицидов (ХОП),




включая α-, β-, γ-, δ- изомеры гексахлорциклогексана, *p*,*p*<sup>`</sup>- и *o*,*p*<sup>`</sup>- дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и его метаболиты дихлордифенилдихлорэтан (ДДД) и дихлордифенилдихлорэтилен (ДДЭ), и гексахлорбензол (ГХБ) и пентахлорбензола в снеговом покрове южного Прибайкалья.

Снеговой покров отбирали в конце зимы до начала интенсивного снеготаяния (15-26.02.2021) на 57 станциях по направлениям Иркутск-Листвянка, Иркутск-Слюдянка, Иркутск-Баяндай, Иркутск-Большое Голоустное и в городах Иркутск, Шелехово, Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово, Байкальск в соответствии с отбором в 2003, 2009, 2011, 2016 гг. и по направлению Худяково-Залари-Балаганск в соответствии с отбором в 1994 г. Схема отбора проб снегового покрова в 2021 г. составлена с учетом снегового мониторинга проводимого ИГХ СО РАН с 1994–1996 гг. (Мамонтова и др., 2001; Королёва и др., 2013) с изменениями 2003 г. по проекту INTAS (Матопtоv et al., 2004) и дополнениями в соответствии с исследованиями СОЗ в атмосферном воздухе в городах Иркутской области в 2000-2010 гг. (Матопtоva et al., 2010) (рис. 1). Пробы отбирались по методу РД 52.04.186-89 с использованием металлической лопатки в чистые полиэтиленовые пакеты. При отборе учитывались расстояние от магистралей (не менее 100 м), определялись толщина снегового покрова и площадь, с которой был произведен отбор проб снега. До проведения анализа снег хранился в неотапливаемом помещении. Снег растаивали при комнатной температуре в эмалированных ведрах.



Рисунок 1. Схема отбора проб снегового покрова в 2021 г.

Пробоподготовка снеговой воды включала внесение внутреннего стандарта, 3кратную жидкость-жидкость экстракцию 900 мл снеговой воды метиленом хлористым, упаривание до 1–2 мл на ротационном испарителе с предварительным добавлением 10 мл гексана, очистку с использованием гель-проникающей хроматографии (Bio-Beads S-X3) и затем Al–Si–колонки и упаривание в токе азота до 0,1 мл с заменой растворителя на толуол.

Анализ проводился с использованием газового хроматографа, совмещенного с массспектрометром (ГХ/МС) Кристалл 5000 и оснащенного капиллярной колонкой DB–5 длиной 60 м (J&W Scientific). В предыдущих исследованиях СОЗ в снеговом покрове анализ СОЗ осуществляли на газовом хроматографе (ГХ) НР 5890 series II GC, совмещенного с детектором электронного захвата (ДЭЗ). Использование ГХ/МС позволило расширить набор определяемых соединений, а также более корректно проводить анализ отдельных индивидуальных СОЗ.





Кроме того, в снеговой воде также определяли содержание взвешенного вещества, органического углерода, кремния, минеральных и органических форм азота и фосфора.

Индивидуальные конгенеры ПХБ обнаружены в 12–100 % всех пробах снеговой воды, за исключением ПХБ-126, 169, 196 и 194, которые определены в единичных пробах. ГХБ найден в 96 %, пентахлорбензол – в 79 %, *p*,*p*<sup>`</sup>-ДДЭ – в 91 %, *p*,*p*<sup>`</sup>-ДДТ – в 82 %, *o*,*p*<sup>`</sup>-DDT – в 48 %, *p*,*p*<sup>`</sup>-ДДД – в 16 %, α-ГХЦГ – в 5 %, *o*,*p*<sup>`</sup>-ДДД – 2 % проанализированных проб. β-, γ-, δ-изомеры ГХЦГ и *o*,*p*<sup>`</sup>-ДДЭ не обнаружены во всех пробах.

Содержание 37 конгенеров ПХБ составляло в среднем 76 нг/л изменяясь от 9 до 628 нг/л, ГХБ – 5,8 (bdl-286) нг/л, пентахлорбензола – 0,27 (bdl-5,5) нг/л, α-ГХЦГ – 0,02 (bdl-0,66) нг/л, суммы ДДТ и его метаболитов – 0,99 (bdl-9,8) нг/л.

Наибольшие концентрации СОЗ обнаружены в городах южного Прибайкалья, а среди городов – в Усолье-Сибирском и его пригородах. Следует отметить, что наибольшие концентрации ПХБ найдены на одной из многолетней мониторинговой станции у правления бывшего предприятия Усольехимпром. При этом конгенерный состав ПХБ в снеге на этой станции также значительно отличался от состава на остальных станций и соответствовал конгенерному составу ПХБ в технической смеси ПХБ – Соволе (рис. 2). Тогда как на остальных станциях конгенерный состав изменен в результате атмосферного переноса, т.е. больше низкохлорированных конгенеров и значительно меньше или полное отсутствие высокохлорированных конгенеров ПХБ (рис. 3).



Рисунок 2. Хроматограмма ПХБ в пробе снегового покрова (а – станция у бывшего правления Усольехимпрома; б – Совол)

В целом, можно отметить, что концентрации СОЗ в снеговой воде на фоновых станциях (например, на станциях по направлению Худяково-Залари) уменьшились по сравнению с предыдущими исследованиями. Содержание некоторых пестицидов значительно снизились. Так, ГХЦГ обнаруживаются в единичных пробах, тогда как ранее α- или γ-ГХЦГ обнаруживались в большинстве проб. Однако, концентрации ПХБ и на отдельных станциях, особенно в Усолье-Сибирском и его окрестностях, увеличились в разной степени по сравнению с 1990-2000-ми гг. Это может быть обусловлено с мероприятиями на промплощадке Усольехимпрома по ликвидации накопленного экологического ущерба, что привело к увеличению эмиссий СОЗ, включая ПХБ, на этой территории (рис. 4).







Рисунок 3. Хроматограмма ПХБ в пробе снегового покрова фонового района.



Рисунок 4. Уровни накопления суммы ПХБ (нг/м<sup>2</sup>) в снеговом покрове Усолья-Сибирского (1 – 1996 год, 2 – 2003 год, 3 – 2009 год, 4 – 2021 год).

Работа была поддержана грантом №075-15-2020-787 в виде субсидии на крупный научный проект Министерства науки и высшего образования России (проект "Фундаментальные основы,





методы и технологии цифрового мониторинга и прогнозирования экологической обстановки Байкальской природной территории").

## Литература:

Королёва Г.П., Белозёрова О.Ю., Холодова М.С. Формы нахождения металлов – экотоксикантов в пылевой составляющей снегового покрова (южное Прибайкалье) // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2013. № 2 (73). С. 73–80.

Мамонтова Е.А, Мамонтов А.А., Тарасова Е.Н., Чувашев Ю.А. Загрязнение ПХБ снегового покрова Иркутской области // География и природные ресурсы. 2001. № 4. С. 133–136.

Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А., Тарасова Е.Н. Эколого-гигиеническая оценка последствий загрязнения стойкими органическими соединениями промышленного города (на примере г. Усолье-Сибирское). Сообщение 1: атмосферный воздух, снег, почва // Экологическая химия. 2016. Т. 25. № 2. С. 100–110.

Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А. Содержание стойких органических загрязнителей в почве, снеговой воде и растительности в Южном Прибайкалье // Метеорология и гидрология. 2019. № 2. С. 86–98.

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.

Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., Kuzmin M.I., McLachlan M.S. Persistent organic pollutants in soil and snow from the Lake Baikal Region // Organohalogen compounds. 2004. V. 66. P. 1327–1332.

Mamontova E.A., Mamontov A.A., Matorova N.I., Tarasova E.N., Chuvashev U.A. PCB in snow of the Baikal region // Organohalogen compounds. 1997. V. 32. P. 72–75.

Mamontova E.A., Tarasova E.N., Mamontov A.A., Kuzmin M.I., McLachlan M.S., Khomutova M.Iu. The Influence of Soil Contamination on the Concentrations of PCBs in Milk in Siberia. // Chemosphere. 2007. V. 67. P. S71–S78.

Mamontova E.A., Kuzmin M.I., Tarasova E.N., Khomutova M.Yu. The investigation of PCBs and OCPs in air in the Irkutsk Region (Russia) using passive air sampling // Вестник КазНУ. Серия химическая. 2010. №4 (60). С.209–213.

Stockholm Convention, 2020. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs). Text and Annexes (revised in 2019). Secretariat of the Stockholm Convention (SSC), 2020. http://www.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/ Default.aspx.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ ЧАСТНЫХ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА

## Мамонтова С.Г.

Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, svelta@igc.irk.ru

Терминологический комплекс описания фазовых портретов процесса кристаллизации предложен Михайлов, 2012) для систематизации массива был данных по экспериментальному и теоретическому исследованию формирования бериллиевого индиалита (БИ, смешанный силикат системы BeO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>). Согласно определению, фазовым портретом (ФП) вещества, применительно к первому кристаллообразующей среде, является «описание локального, фазового и текстурного уровней организации элементов, составляющих вещество». Иерархия ФП построена из мгновенных ФП, частных ФП (далее слово «частный» для краткости опускается) и полного ФП. Химический и термодинамический ФП являются, по нашему мнению, базовыми, определяющими саму возможность взаимодействия веществ. Химическая составляющая при субсолидусной кристаллизации бериллиевого индиалита играет роль «фона», не претерпевая фиксируемых изменений. Термодинамический же ФП пока был представлен единственным расчётом вероятности протекания реакции образования БИ, показавшим





невозможность простого взаимодействия его видообразующих оксидов во всём интервале температур (Мамонтова, Зеленцов, 2019). В данной работе первичный расчёт величины энергии Гиббса проведён для реакции:

 $BeAl_2O_4 + Mg_2SiO_4 + 5SiO_2 = Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ 

В интервале 800–1400 °С получены значения  $\Delta G^{\circ} = -2190-2260$  кДж/моль, что согласуется с данными фазового анализа (фазовым ФП) и допускает возможность протекания такого взаимодействия.

Обсуждается также топологический ФП, основанный на величине индекса топологической сложности ΣI<sub>G, mol</sub> (Krivovichev, 2013). Согласно принятым для расчёта данной характеристики критериям, суммарная топологическая сложность каждой стадии синтеза (т.е. каждого мгновенного фазового ФП) является аддитивной суммой мольных долей всех присутствующих в образце фаз. От условий кристаллизации смесей исходных составов (Mg<sub>2-x</sub>Be<sub>1+y</sub>Al<sub>2+z</sub>Si<sub>6-m</sub>O<sub>18</sub>) зависит характер эволюции суммарных мольных топологических информационных сложностей ассоциаций фаз. В рамках выбранных установлены эволюционные критериев расчёта. рялы изменения величины ΣI<sub>G, mol</sub>·10<sup>23</sup> бит/моль (т.е. топологические ФП). При спонтанной кристаллизации расплава в атмосфере аргона перегретого на 320 °С расплава получен ряд  $\Sigma I_{G, mol} = 0 \rightarrow 33,603 \rightarrow$ 302,087; при  $\Delta T^+ = 150$  °C ряд  $\Sigma I_{G, mol} = 0 \rightarrow 170,664 \rightarrow 394,008$ ; при д  $\Delta T^+ = 40$  °C ряд  $\Sigma I_{G, mol}$  $= 0 \rightarrow 228,282 \rightarrow 258,753;$  на изоструктурную затравку из собственного расплава выращен кристалл БИ, топологический  $\Phi\Pi$  роста которого выражается рядом  $\Sigma I_{G, mol} = 3,618 \rightarrow$ 361,847. В воздушной атмосфере топологическая сложность монокристалла БИ различна в пирамидах роста: ΣI<sub>G, mol</sub> = 0 → 50,659 → 342,426 (пинакоид) и 50,659 → 361,847 (призма).

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0004.

## Литература:

Михайлов М.А. О создании фазовых портретов вещества // Тез. докл. «Современные проблемы геохимии». Иркутск, 22–26 октября 2012. С. 288–291.

Mamontova, S., Zelentcov, S. Calculation of the main thermodynamic constants of beryllian indialite and the phases forming it in the sol-gel process // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2019. V. 92. P. 327–330.

Krivovichev S. V. // Structural complexity of minerals: information storage in the mineral world // Mineral Magazine. V. 77(3). P. 275–326.

# КАЛИЕВЫЙ ЩЕЛОЧНОЙ И СУБЩЕЛОЧНОЙ БАЗАЛЬТОВЫЙ ВУЛКАНИЗМ КУРИЛ – ПЕТРОЛОГИЯ, МАГМОГЕНЕЗИС И ГЕОДИНАМИКА

## Мартынов Ю.А.<sup>1</sup>, Рашидов В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, martynov@fegi.ru <sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, Россия, rashidva@kscnet.ru

Существующие кинематические и динамические модели островодужного магматизма, предполагают водное плавление надсубдукционной астеносферы MORB или OIB типов, метаморфизованной компонентами погружающейся океанической плиты – водным флюидом и/или расплавом (например, Gill, 1981). Субдукционный меланж, формирующийся на границе взаимодействующих плит, обогащенный терригенными осадками и водными минералами (Marschall, Schumacher, 2012), не участвует в плавлении из-за охлаждающего влияния океанической литосферы. Такая модель, основанная на многочисленных природных и экспериментальных данных, в том числе на численном моделировании, удовлетворительно объясняет большинство геологических, геофизических





и геохимических признаков островодужных магм, но сталкивается с неопределенностями в интерпретации ряда аномальных явлений (Leeman, 2020 и др.), например проявлениям калиевого субщелочного и щелочного базальтового вулканизма. В Курильской островной дуге он характерен для ее северного фланга и связан с активностью вулкана Алаид, крупнейшего в тыловой зоне, с максимальной глубиной до сейсмофокальной зоны (220–230 км), расположенный в узле пересечения линейных зон повышенной проницаемости северозападной и северо-северо-восточной ориентировки (Диденко и др., 2021). Возраст субщелочных и щелочных лав предполагается средне-верхнеплейстоцен-голоценовый, причем, наиболее древние породы распространены в прибрежной зоне западного склона центрального конуса.

Разновозрастные лавы однотипными ПО минералогическому составу И петрографическим признакам (Абдурахманов и др., 1978). Доминируют пироксенплагиоклазовые и плагиоклазовые высокоглиноземистые базальты; в ограниченном количестве встречаются авгит-оливиновые андезибазальты. Лавы центрального конуса, современных и древних побочных конусов, считаются близкими и по химическому составу, но это заключение основывалось на ограниченном количестве данных, полученных устаревшими аналитическими методами. Нами, с использованием современного оборудования, была проанализирована оригинальная, представительная коллекция образцов на содержание макро- и микроэлементов (71 проба), распределение Sr-Nd-Pb изотопов (7 проб). Полученные данные свидетельствуют о необходимости выделения среди продуктов извержения в. Алаид двух петрохимических груп – высоко-калиевых базальтов известково-щелочной серии и шошонитов, различающихся между собой не только по концентрациям К<sub>2</sub>О, но и рядом других макро- и микроэлементов. Шошониты, породы с нормативным нефелином, отличаются высокими содержаниями MgO (5-7 мас. %), TiO<sub>2</sub> (0.9–1.2 мас. %), Ni, Cr и Nb, при пониженных концентрациях SiO<sub>2</sub> (48–49 мас. %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17-19 мас. %), Na<sub>2</sub>O (<3 мас. %) и Sr. Низкие отношения Sr/Yсвидетельствуют об отсутствии граната в источнике, а высокие Rb/Sr – о присутствии биотита и амфибола. Низкие отношения Zn/Fe и высокие FeO\*/MnO дают основание предполагать преобладающий вклад перидотитовой мантии в магмогенезис, хотя для субщелочных пород не исключается влияние пироксенитового источника. Высокие хондрит- и MORB нормализованные значения REE, LREE, HREE, LILE, при относительно низких - HFSE свидетельствуют об интенсивном субдукционной переработке мантийного вещества.

Важнейшей особенностью субщелочных и щелочных калиевых лав вулкана является значительные вариации петрогенных и микроэлементов, не укладывающиеся в расчетные тренды кристаллизационной кристаллизации и коровой контаминации. По мнению (Marschall, Schumacher, 2012) это важнейший признак субдукционного меланжа. Изотопные признаки влияния на составы субщелочных и щелочных пород двух различных изотопных резервуаров индийского и тихоокеанского типов MORB, подтверждают этот вывод.

Калиевый щелочной магматизм достаточно редкое проявлен в субдукционных и постколлизионных обстановках (<1 %). В островных дугах щелочные породы встречаются в условиях «горячей» субдукции. Например, в Каскадных горах Северной Америки и в Юго-Западной Япония температура на поверхности погружаюшейся плиты превышает 800 °C (Syracuseetal., 2010), что делает возможным водное плавление измененной океанической литосферы. В «холодных» островных дугах, например Курильской, где температура на поверхности слэба ниже (около 700 °C), плавление субдукционного меланжа возможна только в аномальных зонах локального растяжения и подъемом горячей океанической астеносферы в основание нависающей плиты. Подобный механизм ранее предполагался для палеовулкана Уксичан Срединного хребта Камчатки (Давыдова и др., 2019). В пост-коллизионных обстановок подобная модель также рассматривалась в работе (Guo et al., 2014).





Таким образом, новые изотопно-геохимические данные по в. Алаид, подтверждают ранее высказанное предположение о важной роли океанического астеносферного диапиризма в магматическом процессе Курило-Камчатской островной дуги.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00041.

## Литература:

Абдурахманов А.И., Пискунов Б.Н., Смирнов И.Г., Федорченко В.И. Вулкан Алаид (Курильские острова) // Восточно-Азиатские островные системы (тектоника и вулканизм). Южно-Сахалинск, 1978. с. 85–107.

Давыдова М.Ю., Мартынов Ю.А., Перепелов А.Б. Эволюция изотопно-геохимического состава пород вулкана Уксичан (Срединный хребет, Камчатка) и ее связь с неогеновой тектонической перестройкой Камчатки // Петрология, 2019, том 27, № 3, с. 283–308

Диденко А. Н., Рашидов В. А., Марков Г. П., Трусенко М. С., Петрова В. В., Аникин Л. П. Петромагнитная и геохимическая характеристика вулканитов извержения 2015–2016 гг. вулкана Алаид, Курильские острова // Вулканология и сейсмология, 2021, № 1, с. 3–21 ф.

Федорченко В.И., Абдурахманов А.И.. Родионова Р.И. Вулканизм Курильской островной дуги: геология и петрогенезис. М.: Наука, 1989. 237 с.

Gill J.B. Orogenic andesites and plate tectonics. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1981, 392 p.

Leeman W.P. Old/new subduction zone paradigms as seen from the cascades // Frontiers in Earth Science, 2020, v. 8, p. 535–879. doi:10.3389/feart.2020.535879.

Guo Z., Wilson M., Zhang L., Zhang M., Cheng Z., Liu J. The role of subduction channel mélanges and convergent subduction systems in the petrogenesis of post-collisional K-rich mafic magmatism in NW Tibet // Lithos, 2014, v.198–199, p. 184–201.

Marschall, H.R., Schumacher, J.C. Arc magmas sourced from mélange diapirs in subduction zones // Nature Geoscience, 2012, v.5, pp. 862–867.

Syracuse E.M., van Keken P.E., Abers G.A.The global range of subduction zone thermal models // Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2010, v. 183, # 1–2, p. 73–90.

## С-ИЗОТОПНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОТЛОЖЕНИЙ АЭРОНИЯ-ТЕЛИЧИЯ В ОПОРНОМ РАЗРЕЗЕ НИЖНЕГО СИЛУРА НА ЗАПАДНОМ СКЛОНЕ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

## Матвеев В.А., Безносова Т.М.

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия, vamatveev@geo.komisc.ru

В статье приведены результаты изучения изотопного состава углерода карбонатов опорного разреза нижнего силура западного склона Приполярного Урала. Впервые полученные С-изотопные данные позволяют предположить присутствие в этом разрезе следов глобального биотического события Сэндвик и позднеаэронского положительного изотопного события. Резкий отрицательный сдвиг С-изотопной кривой, разделяющий отложения аэрония и теличия (лолашорского и филиппъельского региональных горизонтов), впервые установленный нами на исследуемой территории (рис.), коррелируется с аналогичным биостратиграфически датированным отрицательным экскурсом и перерывом в осадконакоплении на рубеже аэрона и телича в формации Румба Эстонии (Kaljo et al., 2003).

В связи с существующими противоречиями в датировке возраста лолашорского и филиппъельского региональных горизонтов и определении рубежа аэрона и телича в разрезах Тимано-Североуральского региона нами был изучен новый разрез нижнего силура в обнажении 109 в бассейне р. Кожым на западном склоне Приполярного Урала. За основу расчленения нижнесилурийских отложений принята унифицированная стратиграфическая схема Урала (Объяснительная..., 1994) с уточнениями (Безносова и др., 2020), в которой лолашорский горизонт сопоставлен с аэронским ярусом, а филиппьельский и





маршрутнинские горизонты – с теличским ярусом. По стратиграфической полноте, содержанию ископаемых остатков фауны и доступности для изучения этот разрез может рассматриваться в качестве опорного для нижнего силура Североуральского региона. Строение лолашорского горизонта в обнажении 109 отражает смену обстановок осадконакопления от открытошельфовых до прибрежно-лагунных. Существенные изменения наблюдаются в составе биот нижней и верхней толщ, слагающих горизонт. Нижняя толща заключает обильную кораллово-строматопоратовую ассоциацию, а также ракушняки с брахиоподами Pentamerus oblongus (Sowerby) и комплекс конодонтов зоны Pranognathus tenuis, которые датируют аэронский возраст этой толщи. Эта толща в нормально-морских условиях. Формирование формировалась верхней толще происходила в условиях постепенного обмеления морского бассейна, которое сопровождалось исчезновением брахиопод, конодонтов и широким развитием строматолитообразующей биоты.

Изотопный состава углерода карбонатов лолашорского горизонта и пограничных с ним отложений филиппъельского горизонта показал широкий разброс значений  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$  – от –7.5 до +1.2‰. Нижняя толща разреза характеризуется незначительными изменениями  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$  от +0.35 до +0.8‰. Выше на изотопной кривой отмечается небольшой отрицательный сдвиг  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$  с амплитудой до +0.9‰. Этот отрицательный экскурс приходится на интервал разреза с брекчированными породами и косослоистыми текстурами (рис.). В верхней толще разреза на изотопной кривой выделяются два положительных экскурса  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$ . Первый экскурс со значениями  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$  от –1.8 до +1.1‰, второй – от –1.1 до +1.2‰. Возможно, что отклонения изотопной кривой как в сторону положительных, так и в сторону отрицательных значений в этой толще обусловлены сменой условий седиментации. Проведенное раннее изучение  $\delta^{13}C$  раковин брахиопод отряда пентамерида из аэронских отложений Тимано-Североуральского региона показали близкие по значению изотопные величины –1.12…+1.2‰ с породами, заключающими эти раковины (Матвеев, Безносова, 2022).

Установленные положительные экскурсы  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$  в верхней толще лолашорского горизонта, формировавшейся во время регрессии морского бассейна, а также состав биоты позволяют предположить, что в этом интервале уральского разреза, сохранились следы позднеаэронского изотопного события и биособытия Сэндвик. Положительные экскурсы  $\delta^{13}C_{\text{кар6}}$ , обнаруженные в позднем аэроне во многих регионах мира совпадают с падением уровня моря и сокращением биоразнообразия, вызванными, как считается, оледенением (Azmy et al., 1998; Veizer et al., 1999; Melchin, Holmden, 2006; Loydell, Frýda, 2007 и другие публикации). Значительные положительные аномалии изотопов углерода отмечаются, как в карбонатах, так и в органическом веществе. С-изотопные кривые в каждом регионе имеют свои характерные особенности, что свидетельствует о влиянии региональных факторов на распределение изотопов углерода (Hammarlund et al., 2019; Braun et al., 2021).

В изученном уральском разрезе наиболее крупным элементом на изотопноуглеродной кривой является отрицательный экскурс  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$  с амплитудой до –7.5‰ (рис.), который фиксирует рубеж лолашорского и филиппъельского горизонтов (аэрона и телича) и может рассматриваться, как хемостратиграфический маркер, который послужит надежным инструментом для региональных и глобальных корреляционных построений. Полученные результаты послужили обоснованием ранее установленного авторами перерыва в осадконакоплении в среднем лландовери (на рубеже аэрония и теличия) в западноуральском разрезе. Эти же результаты позволяют считать неубедительными сопоставления лолашорского горизонта с рудданом, филиппъельского горизонта с аэроном, и отнесение к венлоку отложений маршрутнинского горизонта (Antoshkina et al., 2000; Männik et al., 2000; Состояние изученности..., 2008, приложение №4). Выявленные в изученном разрезе интервалы с С-изотопными аномалиями имеют отчетливые фациально-





седименталогические характеристики и компенсируют недостатки биостратиграфического метода, связанного с экологическим контролем распространения организмов.



**Рисунок.** Литологическая колонка и распределение изотопов углерода в обнажении 109, р. Кожым.

1 – известняк, 2 – доломит: 3 – детритовый, 4 – микрослойчатый, 5 – косая слоистость, 6 – строматолитовый. 7 – брекчии, 8 – плоскогалечный конгломерат, 9 – окремнение, 10 – трещины усыхания, 11 – знаки волновой ряби, 12 – ракушняки с пентамеридами, 13 – строматопороидеи, 14 – табуляты, 15 – ругозы, 16 – гастпроподы, 17 – целые раковины брахиопод пентамерид, 18 – остракоды.

Исследования проведены в соответствии с темой №1021062311460-9-1.5.3 Государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Определение изотопного состава углерода в карбонатных породах проведено в ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН на масс-спектрометре DELTA V Avantage И.В. Смолевой. Значения изотопных коэффициентов определялись в промилле (‰) по стандартам PDB NBS18 и NBS19 (TS-limestone) для углерода. Погрешность определения обоих коэффициентов не превышала ± 0.1‰.

## Литература:

Безносова Т.М., Матвеев В.А., Шамсутдинова Л.Л. Новые данные по стратиграфии и обновленная схема корреляции верхнего ордовика и силура Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции и севера Урала. Известия Коми научного центра УрО РАН. Серия «Науки о Земле». 2020. Т. 6. № 46. С. 75–89.

Матвеев В.А. Безносова Т.М. Изотопный состав углерода и кислорода в раковинах лландоверийских брахиопод отряда Pentamerida (Тимано-Североуральский регион) // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–



2022): Материалы российской конференции с международным участием. Сыктывкар: ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. 2022. С. 110–111.

Объяснительная записка к стратиграфическим схемам Урала (докембрий, палеозой). (Отв. ред. Н.Я. Анцыгин). Екатеринбург: 1994. 152 с.

Состояние изученности стратиграфии докембрия и фанерозоя России. Задачи дальнейших исследований. Постановления Межведомственного стратиграфического комитета и его постоянных комиссий. 38. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ. 2008. 131 с.

Antoshkina A.I., Beznosova T.M., Männik P., Matukhin R.G., Menner V.V., Modzalevskaya T.L. Correlation of the Silurian sequence of the Timan–Northern Ural Region with the Baltic sections and with the International standard. Pan-Arctic Paleozoic tectonics, Evolution of basin and faunas. Syktyvkar. 2000. P. 17–21.

Männik P., Antoshkina A.I., Beznosova T.M. The Llandovery–Wenlock boundary in the Russian Arctic. Proc. Eston. Aced. Sci. Geol. 2000. Vol. 49. № 2. P. 104–111.

Azmy K., Veizer J., Bassett M.G., Copper P. Oxygen and carbon isotopic composition of Silurian brachiopods: Implications for coeval seawater and glaciations. Geol. Soc. Am. Bull. 1998. № 110. P. 1499–1512.

Braun M. G., Daoust P., Desrochers A. A sequential record of the Llandovery δ13Ccarb excursions paired with time-specific facies: Anticosti Island, eastern Canada. Palaeogeog. Palaeoclim. Palaeoecol. 2021. № 578. P. 110566.

Hammarlund E.U., Loydell D.K., Nielsen A.T., Schovsbo N.H. Early Silurian  $\delta$ 13Corg excursions in the foreland basin of Baltica, both familiar and surprising. Palaeogeog. Palaeoclim. Palaeoecol. 2019. No 526. P. 126–135.

Kaljo D., Martma T., Carbon isotopic composition of Llandovery rocks (East Baltic Silurian) with environmental interpretation. Proc. Eston. Aced. Sci. Geol. 2000. Vol. 9. № 44. P. 267–283.

Loydell D.K., Frýda J. Carbon isotope stratigraphy of the upper Telychian and lower Sheinwoodian (Llandovery–Wenlock, Silurian) of the Banwy River section, Wales. Geol. Mag. 2007 № 144. P. 1015–1019.

Melchin M. J., Holmden C. Carbon isotope chemostratigraphy of the Llandovery in Arctic Canada:implications for global correlation and sea-level change. GFF. 2006. № 128. P. 173–180.

Veizer J., Ala D., Azmy K., Brukschen P., Buhl D., Bruhn F., Carden G.A.F., Diener A., Ebneth S., Goddéris Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O.G., Straus, H.87Sr/86Sr, δ<sup>13</sup>C and δ18O evolution of Phanerozoic seawater. Chemical Geology. 1999. № 161. P. 59–88.

# СЕРЕБРО В ВУЛКАНИТАХ СИБИРСКОГО КРАТОНА

## Медведев А.Я.

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, amedv@igc.irk.ru

Серебро является элементом, геохимия которого в изверженных породах изучена слабо. Сложность изучения поведения серебра, особенно на кларковом уровне, связана с тем, что оно находится в различных формах в минеральных фазах. Данные, приведенные в некоторых работах, в основном касаются металлогении и концентрации серебра в рудных месторождениях и не рассматривают его поведения на различных этапах развития магматических систем (Орлова и др., 1983; Григорьев, 2007 и др.).

Данная работа посвящена исследованию содержания и поведению серебра в пермотриасовых вулканитах Сибирского кратона. Выбор объекта обусловлен следующими факторами. Установлено, что погребенные вулканиты Западной Сибири и выходящие на поверхность эффузивы Сибирской платформы образуют крупнейшую в мире изверженную провинцию. По крайней мере, в кембрии эти регионы составляли единое целое (Конторович и др., 2008 и др.). Возраст вулканизма для обоих районов, по последним данным, (Reichow et al., 2009), был близкодновременным и составлял ≈251 млн лет. Вулканизм Западной и Восточной Сибири имеет много общих черт. В обоих регионах преобладают базальтоиды.



Для Сибирской платформы выделено два этапа вулканизма: рифтогенный (инициальный) и покровный (завершающий), представленные основными разностями различной степени щелочности и основности (Альмухамедов и др., 2004). На территории Западной Сибири обнаружены вулканиты от базальтов до риолитов (Медведев и др., 2003).

Было проанализировано 462 пробы базальтоидов Сибирской платформы и 86 образцов Западной Сибири. Среднее содержание серебра в базальтах рифтогенного этапа Сибирской платформы составляет 0.09 г/т (99 анализов), а породах покровного – 0.07 г/т (369 определений). Для пород Западной Сибири получены следующие результаты: базальтоиды 0.07 г/т (58 анализов), для трахибазальтов – 0.09 г/т (6 проб), для фонолитов – 0.06 г/т (5 проб) и для риолитов и риодацитов 0.10 г/т (17 анализов).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что концентрация серебра близка между собой во всех типах пород, вне зависимости от региона. Попытка найти корреляционные зависимости между содержаниями серебра и петрогенных и редких элементов не увенчалась успехом. Установлено, что изменение магнезиальности пород, отвечающее за степень фракционирования родоначальных магм, практически не влияет на изменение концентрации серебра. Таким же образом не наблюдается корреляционной зависимости между серебром и щелочностью пород. Несмотря на то, что серебро во всех типах месторождений тесно связано со свинцом (Антонов, 2009), для вулканитов это не характерно. При рассмотрении всей выборки анализов выяснено, что какой-либо закономерности связи серебра со свинцом не выявлено. Единственным элементов, с которым наблюдается слабая положительная зависимость, является медь.

Многообразие пород вулканогенных формаций определяется несколькими факторами. Основным фактором является фракционирование родоначальных базитовых магм, возможно, различной щелочности в очагах различной глубинности (Золотухин, Альмухамедов, 1990). Как указано выше, процессы магматической дифференциации не приводят к концентрированию серебра. Показанные особенности поведения серебра связаны с трудностью вхождения Ag+ в структуры главных породообразующих минералов по схеме изоморфизма (Нестеренко, Альмухамедов, 1973) в связи с его ярко выраженными халькофильными свойствами. В силу этого можно заключить, что поведение серебра в процессах эволюции магм сходно с поведением меди и золота. Ранее были определены коэффициенты распределения меди и золота между силикатным и сульфидными расплавами (Альмухамедов, Медведев, 1978; Миронов и др., 1978). Предположено, что коэффициент распределения серебра занимает положение между золотом и медью. Высокой халькофильностью серебра объясняется находка в сульфидных рудах северо-Сибирской платформы, связанных с базальтоидами, аргентоплюмбита, запала серебросодержащего галенита и интерметаллических соединений серебра (Генкин и др., 1981).

Сульфидообразование, по данным некоторых исследователей (Zang et al., 2008; Begg et al., 2010), происходит при взаимодействии "плюмовой" магмы, поднимающейся к поверхности в районах архейских кратонов с архейской литосферой. Эта литосфера обогащена Ni-Cu-PGE, при этом поднимающаяся магма насыщается этими элементами. При наличии серосодержащих фаз происходит ее сульфидизация или образование сульфидного расплава (Альмухамедов, Медведев, 1977). В этом случае, из-за высоких коэффициентов распределения указанных элементов в пользу сульфидного расплава, происходит его обогащение Ni, Cu, PGE и, вероятно Ag.

Таким образом, можно заключить, что независимо от процессов фракционирования базальтовых расплавов в нем не наблюдается накопление серебра. Не отмечено значимой разницы в содержании серебра в базальтах Сибирской платформы и вулканитах Западно-Сибирской плиты. Повышенные концентрации этого элемента могут быть связаны только с процессами сульфидообразования, в которых серебро концентрируется с другими халькофильными элементами.





## Литература:

Альмухамедов А. И., Медведев А. Я. Сульфуризация – один из возможных механизмов формирования сульфидных медно-никелевых месторождений//ДАН СССР, 1977, т. 236, №4, с. 965-968.

Альмухамедов А. И., Медведев А. Я. Распределение халькофильных элементов между сульфидным и силикатным расплавами (по экспериментальным данным)// ДАН СССР, 1978, т. 240, № 2, с. 717-724.

Альмухамедов А. И., Медведев А. Я., Золотухин В. В. Вещественная эволюция пермотриасовых базальтов Сибирской платформы во времени и пространстве//Петрология, 2004, т. 4, с. 330-360.

Антонов А. Е. Зарубежные месторождения серебра. М., ГЕОС, 2009, 312 с.

Генкин А. Д., Дистлер В. В., Гладышев Г. Д., Филимонова А. А., Евстигнеева Т. Л., Коваленкер В. А., Лапутина И. П., Смирнов А. В., Гроховская Т. Л. Сульфидные медно-никелевые руды норильского типа. М., Наука, 191, 234 с.

Григорьев Н. А. Распределение серебра в горных породах, представляющих верхнюю часть континентальной коры//Уральский геологический журнал, 2007, № 3, с. 35-54.

Золотухин В. В., Альмухамедов А. И. Фракционирование и щелочность в эволюции исходных магм платформенных базитов (на примере северо-запада Сибирской платформы)// Геология и геофизика, 1997, № 10, с. 15-21.

Конторович А. Э., Варламов А. Н., Емешев В., Ефимов А. С., Клец А. Г., Комаров А. В., Конторович В. А., Сараев С. В., Филиппов Ю. Ф., Вараскина И. В., Глинских В. Н., Лучинина В. А., Новожилова Н. В., Пегель Т. В., Сенников Н. В., Тимохин А. В. Новый тип разреза кембрия в восточной части Западно-Сибирской плиты (по результатам параметрической скважины Восток-1)//Геология и геофизика, 2008, т. 49, № 11, с. 1119-1128.

Медведев А. Я., Альмухамедов А. И., Кирда Н. П. Геохимия пермотриасовых вулканитов Западной Сибири//Геология и геофизика, 2003, т. 44, № 1-2, с. 86-100.

Миронов А. Г., Альмухамедов А. И., Медведев А. Я., Кренделев Ф. П. Геохимия золота в расплавах базальтового состава (по экспериментальным данным)//Геохимия, 1978, № 11, с. 1639-1652.

Нестеренко Г. В., Альмухамедов А. И. Геохимия дифференцированных траппов (Сибирская платформа). М., Наука, 1973, 198 с.

Орлова Г. П., Рябчиков И. В., Волченкова В. А. Распределение серебра между гранитным расплавом и флюидом//Геология рудных месторождение, 1983, т. 25, № 3, с. 34-43.

Begg G. C., Hronsky J. A. M., Arndt N. T., Griffin W. I., O"Reily S. Y., Hayword N. Lithospheric, cratonic, and geodynamic setting of Ni-Cu-PGE sulfide deposits//Econ Geol., 2010, v. 105, № 6, p. 4057-1070.

Reichow M. K., Pringle M. S., Al'mukhamedov A. I., Allen M. V., Andreechev V. I., Buslov M. M., Davies C. E., Fedoseev G. S., Fitton J. G., Ingel S., Medvedev A. Ya., Mitchell C., Puchkov V. N., Safonova I. Yu., Scott R. A. Saunders A. D. The timing of eruption of the Siberian Traps large igneous province: implication for the end-Permian environmental crisis//Earth Planet Sci. Lett., 2009, №1, p. 9-20.

Zang M., O'Reily S. Y., Wang R-L., Hronsky J. A. V., Griffin W. I. Flood basalts and metallogeny: the lithospheric mantle connection// Earth Sci. Rev., 2008, v. 86, p. 145-174.

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ НА МОРФОЛОГИЮ И МЕХАНИЧЕСКИЙ ИЗНОС МИНЕРАЛОВ СПУТНИКОВ АЛМАЗА (MCA)

## Медведев В.Я., Иванова Л.А.

ИЗК СО РАН, г. Иркутск, Россия, liva@crust.irk.ru

Степень и формы механического износа МСА являются одной из важнейших характеристик россыпных минералов, отражающих условия их образования. Исследователи (Афанасьев, 1986; Афанасьев и др., 1994; Афанасьев и др., 2007)



неоднократно рассматривали различные аспекты этой проблемы как в природных условиях, так и в эксперименте.

Проведено исследование износа минералов спутников алмаза: пиропов, оливинов и пикроильменитов в различных средах в планетарной мельнице путем самоистирания в песчаной среде без применения дополнительно шаров или их заменителей. В качестве абразивного материала применялся песок, фракция 1–0,5 мм преимущественно кварцевого состава, пелитовая составляющая в исходном песке 2 %. В отдельных случаях песок, как абразивный материал, заменялся на порошок из окиси алюминия фракция 0,25–0,1. Длительность эксперимента от 5 до 60 мин. В качестве рабочих растворов применялись: вода, 10 % раствор океанической соли, 50 % и 25 % растворы соляной кислоты, 50 % и 25 % растворы смеси NaOH+KOH, отношение 1/3. Контроль загрузки осуществлялся весовым методом с точностью до 0,1 г. Стандартная навеска пробы: песок 20 г., раствор 30 см<sup>3</sup>, сумма веса MCA 1–3 грамма.

Проведено 42 эксперимента во всех вышеприведенных средах длительностью от 5 до 60 мин. Как правило, в каждой точке эксперименты повторялись, по крайним точкам в ряде случаев утраивались, по средним значениям строились графики.

Для экспериментального изучения механического износа в различных средах использовались пиропы размером 2,5-3 мм весом 190-210 мг угловатой и угловатоокруглой формы. Суммарный вес минералов исследуемой навески 500-900 мг. Пиропы наиболее устойчивы к износу в песчаной смеси, и вес практически не изменяется после обработки в водной среде и растворе океанической соли. Заметным их износ становится только при относительно большом времени обработки в кислых и щелочных растворах. Причем кинетика их переработки кардинально отличается от других минералов спутников алмаза. Вероятнее всего это связано с микрохимическими реакциями поверхности гранатов с кислотами, щелочами и последующим разрушением этих поверхностей, при этом форма гранатов меняется мало. Не рассматривая процесс растворения на вакансионнодислокационном уровне, следует отметить, что при взаимодействии в кислотных средах первичное взаимодействие осуществляется с катионной составляющей минерала, и только затем в процесс вовлекается алюмосиликатная составляющая решетки. В то время как при первичное взаимодействие растворении В щелочных расплавах происходит непосредственно с алюмосиликатной решеткой и последующим катионным обменом. При растворении в водном растворе щелочей осуществляются оба конкурирующих механизма растворения с преобладанием второго с ростом концентрации щелочей в растворе. В результате растворения пиропов в кислоте (HCl) получаются зёрна с дислокационным типом коррозии и формированием бугорчатого рельефа.

На основе рассмотрения кинетики механохимического износа пиропов можно сделать вывод о том, что в кислой среде формируется дислокационный тип коррозии, а в щелочной возникают более «гладкие» поверхности, чем и объясняется существенное в (2 раза) отличие в потере веса при эксперименте.

Для экспериментального исследования использовались оливины различной формы с характерным размером 3–4 мм и весом 250–300 мг.

Оливины в значительно большей степени, чем пиропы подвержены механическому износу. В наших условиях их потеря веса достигает 24 % в агрессивных средах, закономерно увеличиваясь со временем эксперимента. Отметим, износ происходит и в чисто водной среде. По сравнению с пиропом их «устойчивость» в агрессивных средах меньше на порядок, в водных средах как минимум на два порядка. При этом, как правило, образуются хорошо окатанные зерна с характерной поверхностью.

Пикроильменит и образцы кимберлита обладают значительно меньшей по сравнению с пиропом и оливином абразивной устойчивостью, поэтому было необходимо значительно увеличить размеры исходных образцов до 0,8–1 г., так как при исходном весе образцов 250–300 мг они полностью истираются при обработке совместно с другими MCA за время менее





10 мин. Отметим, что формы образующиеся в результате износа во многом зависят от первоначальной формы исходных образцов, для брусков - таблитчатая, для кубов округлая.

С увеличением времени истирания все образцы приобретают округлую форму до шаровидной, потеря веса достигает 94 % при обработке в растворе соляной кислоты. Необходимо отметить, что в щелочных условиях пикроильменит более устойчив к механическому износу чем в чисто водных средах.

Общим для всех экспериментов является значительное увеличение пелитовой фракции со временем как за счет потери веса минералов спутников алмаза, так и за счет истирания песчаной фракции. В водной среде при 30 минутном воздействии ее количество увеличивается до 34 %. На образование пелитовой фракции значительное влияние оказывает состав среды, где происходит механический износ песка и МСА, количество, состав МСА и кимберлита. Максимальное ее количество до 68 % образуется в 50 % растворе HCl, с уменьшением концентрации кислоты образование ее закономерно уменьшается. Аналогичное явление отмечено и для щелочных растворов. Следует отметить, что на количество «кимберлитового» материала, переходящего в пелитовую фракцию, кроме его количества оказывает значительное влияние и состав минералов. Так при преобразовании кимберлита, наименее прочного из рассматриваемых образцов при исходном «содержании» кимберлита в смеси кимберлит-песок 7,5 % его относительное содержание в пелитовой фракции увеличивается при 5 минутной обработке до 46 % в кислых растворах и до 26 % в щелочных. С увеличением времени обработки это отношение закономерно уменьшается вплоть до полного «истирания» кимберлита. Такое явление означает, что на диаграмме время обработки – концентрация «кимберлитового» материала существовать максимум, зависящий от первоначальной будет концентрации «кимберлитового» материала, его состава и времени преобразования. В условиях наших экспериментов такой максимум для кимберлита находится в интервале 5-7 мин, для пикроильменита 10-12 мин обработки. При переработке пиропов и оливинов аналогичные максимумы не должны существовать, поскольку их абразивные свойства выше, чем у песка. В приложении к природному процессу износа «кимберлитового» материала обнаружение таких пиков концентраций в пелитовой фракции может дать сведения близости источника кимберлитового материала.

Резюмируя, можно отметить, что изменение состава среды существенным образом влияет на морфологическое изменение и механический износ минералов спутников алмазов.

Идея данного экспериментального исследования принадлежит заведующему лабораторией геологии и магматизма древних платформ К.Н. Егорову (1954–2017), в память о котором и представляется этот доклад.

## Литература:

Афанасьев В.П. О механическом износе кимберлитовых минералов в шлихах //Сов. Геология. 1986. № 10. С. 81–87.

Афанасьев В.П., Соболев Н.В., Кириллова Е.А., Юсупов Т.С. Относительная абразивная устойчивость пиропа и пикроильменита – индикаторных минералов кимберлитов //Докл. РАН. 1994. Т. 337. № 3. С. 359–362.

Афанасьев В.П., Николаенко Е.И., Тычков Н.С., Зинчук Н.Н., Титов А.Т., Толстов А.В., Корнилова В.П. Механический износ индикаторных минералов кимберлитов: экспериментальные исследования //Природные и техногенные россыпи. Проблемы. Решения. Труды третьей международных НПК. Симферополь. 2007.С.37–48.





# РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВО МХАХ И ЛИШАЙНИКАХ ЮГА И СЕВЕРА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

## Мезина К.А., Мельгунов М.С.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия, mezinaka@igm.nsc.ru

Среди проблем окружающей среды особое место занимает проблема загрязнения атмосферного воздуха. Известно, что существуют растения-индикаторы загрязненности окружающей среды, которые можно эффективно использовать для мониторинга загрязнения атмосферного воздуха (Полякова и др., 2002). Среди растений самыми чувствительными индикаторами общего загрязнения воздуха являются лишайники. За счет особенностей морфологии и физиологии способность лишайников к накоплению загрязняющих веществ выше, чем у многих сосудистых растений. Мхи также хорошо зарекомендовали себя как биоиндикаторы техногенного загрязнения воздушной среды, поскольку довольно быстро реагируют на изменение концентрации загрязняющих веществ в окружающей среде.

В Западно-Сибирском регионе лишайники являются весьма распространенным компонентом растительного покрова, особенно для северных территорий, где они служат одним из звеньев пищевой цепочки коренного населения. Они играют важную роль в процессах миграции и трансформации химических форм поллютантов (Страховенко и др., 2005).

Наиболее существенными с точки зрения загрязнения окружающей среды являются два искусственных радионуклида таких, как <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr (период полураспада (T<sub>1/2</sub>) около 30 лет). Их значение определяется в первую очередь тем, что они являются химическими аналогами важных биогенных элементов – К (в случае <sup>137</sup>Cs) и Ca (в случае <sup>90</sup>Sr) (Кубасова, 2016). Помимо этого, в практике мировых исследований мхи и лишайники часто используют при оценке атмосферного поступления таких природных радионуклидов, как <sup>210</sup>Pb (T<sub>1/2</sub> = 22 года) и <sup>7</sup>Be (T<sub>1/2</sub> = 53 дня) (Bagheri et al., 2017; Hansson et al., 2014; Krmar et al., 2016).

Мхи и лишайники являются многолетними растениями, произрастающими в течение десятилетий на одном месте. Это наряду с особенностями морфологического строения и способа питания исключительно за счет поступления минеральных веществ из атмосферы, приводит к накоплению в них <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr в значительных количествах.

Целью настоящей работы является оценка современных содержаний естественных ( $^{210}$ Pb,  $^{7}$ Be) и искусственных ( $^{137}$ Cs,  $^{90}$ Sr) радиоактивных элементов во мхах и лишайниках различных природных зон Западной Сибири.

В качестве объектов исследования выбраны сквозные (встречающиеся повсеместно) объекты биогеоценоза такие, как эпигейный лишайник (*Cladonia stellaris*) и мох (*Hylocomium splendens*), отобранные на территории Пуровского и Надымского районов Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО – лесотундровая природная зона) и на территории Алтайского края (Бурлинский ленточный бор – лесостепная ландшафтная зона) в 2018–2019 гг.

Определение содержаний радиоактивных элементов в исследуемых образцах проводилось методами полупроводниковой гамма-спектрометрии ( $^{210}$ Pb,  $^{137}$ Cs и  $^{7}$ Be) и бетарадиометрии ( $^{90}$ Sr). Минимально детектируемая активность для  $^{210}$ Pb,  $^{7}$ Be и  $^{137}$ Cs составляет 0,02 Бк; для  $^{90}$ Sr – 0,005 Бк.

По результатам аналитических исследований образцов лишайников и мхов проведена оценка средних по региону содержаний <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb и <sup>7</sup>Be на территории Пуровского и Надымского районов ЯНАО и Бурлинского ленточного бора Алтайского края. Обобщенные





результаты по содержаниям <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>7</sup>Be и <sup>210</sup>Pb в исследованных образцах лишайников и мхов ЯНАО и Алтайского края представлены в таблице. Все данные приведены в пересчете на момент отбора проб.

Радионуклиды	Лишайники ЯНАО (n = 9)	Лишайники Алтайского края (n = 8)	Мхи ЯНАО (n = 8)	Мхи Алтайского края (n = 8)
<sup>90</sup> Sr	<u>92</u>	<u>102</u>	<u>94</u>	<u>142</u>
	27–226	38–276	29–290	50–357
<sup>137</sup> Cs	$\frac{41}{4-150}$	<u>8</u> 2–21	<u>27</u> 3–75	<u>13</u> 4–44
<sup>210</sup> Pb	<u>418</u>	<u>424</u>	<u>786</u>	<u>692</u>
	129–693	372–477	458–1665	555–810
<sup>7</sup> Be	<u>244</u>	<u>229</u>	<u>285</u>	<u>246</u>
	125–334	170–269	113–508	170–380

Таблица. Удельные активности <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb и <sup>7</sup>Be во мхах и лишайниках, Бк/кг

**Примечание:** n – количество образцов, в числителе представлены средние значения, в знаменатели приведен разброс значений (min-max).

Удельные активности искусственных ( $^{90}$ Sr,  $^{137}$ Cs) и естественных радионуклидов ( $^{210}$ Pb,  $^{7}$ Be) в лишайниках ЯНАО находятся в диапазоне 27–226, 4–150 и 129–693, 125–334 Бк/кг, соответственно. Средние содержания  $^{90}$ Sr,  $^{137}$ Cs,  $^{210}$ Pb и  $^{7}$ Be составляют 92, 41, 418 и 244 Бк/кг. Средние значения этих величин для мхов ЯНАО составляют 94 (при разбросе 29–290), 27 (3–75), 786 (458–1665) и 285 (113–508) Бк/кг.

В настоящее время средние содержания <sup>90</sup>Sr в лишайниках Алтайского края составляют 102 (38–276), <sup>137</sup>Cs – 8 (2–21), <sup>210</sup>Pb – 424 (372–477) и <sup>7</sup>Be – 229 (170–269) Бк/кг, для мхов Алтайского края – 142 (50–357), 13 (4–44), 692 (555–810) и 246 (170–380) Бк/кг.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что у лишайников и мхов наблюдается широкий диапазон колебаний концентраций радионуклидов. В значительной степени это связано с неравномерностью площадного поступления, разнообразием анатомоморфологического строения, возрастной неоднородностью организмов и т.д.

Самые высокие (максимальные) концентрации <sup>90</sup>Sr для северного региона Западной Сибири обнаружены в лишайниках (226 Бк/кг) и мхах (290 Бк/кг) из одной точки пробоотбора, которая расположена недалеко от п. Пурпе и промышленного города Губкинский. Что касается <sup>137</sup>Cs, то его максимальные концентрации тоже обнаружены в лишайниках (150 Бк/кг) и мхах (75 Бк/кг) из одной и той же точки пробоотбора. Данная точка расположена в Надымском районе ЯНАО по трассе Новый Уренгой – Ямбург.

Стоит отметить, что средние величины удельных активностей <sup>90</sup>Sr в лишайниках одних и тех же видов из северных и южных территорий Западной Сибири имеют близкие значения. Но средние значения этих величин для мхов Алтайского края в 1,5 раза выше, чем для мхов ЯНАО. Содержания <sup>137</sup>Cs в лишайниках и мхах ЯНАО значительно выше (в 5 и 2 раза) по сравнению с данными, полученными для территории Алтайского края. Такое соотношение характеризует прежде всего прошлое загрязнение данными радионуклидами, полученное при проведении открытых ядерных испытаний в середине XX века. При этом основным источником поступления искусственных радионуклидов для территории ЯНАО считается Новоземельский ядерный полигон, для территории Алтайского края – Семипалатинский ядерный полигон.

Радионуклиды <sup>210</sup>Pb и <sup>7</sup>Be поступают на поверхность земли из атмосферы достаточно равномерно и постоянно по времени. Учитывая длительный период полураспада <sup>210</sup>Pb,





полученные величины концентраций, характеризуют его многолетнее накопление. А для короткоживущего <sup>7</sup>Ве, они соответствуют кратковременному – годовому поступлению.

Незначительные вариации средних концентраций <sup>210</sup>Pb и <sup>7</sup>Be для территорий, расположенных на значительном расстоянии друг от друга (порядка 1500 км), говорит о равномерности потока этих радионуклидов на территории Западной Сибири в широтном диапазоне 53-67° с.ш.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Аналитические исследования проведены в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН».

## Литература:

Кубасова М.С. Экологическая оценка накопления <sup>137</sup>Сs лесными объектами Архангельской области: почвой, мхами, лишайниками, грибами и ягодами: дис. Рос. гос. аграр. ун-т. 2016.

Полякова А., Полякова В., Ластовец Н. Биоиндикаторы и методы биоиндикации загрязнения среды // Экологический вестник России. 2002. № 11. С. 49–59.

Страховенко В.Д., Щербов Б.Л., Хожина Е.И. Распределение радионуклидов и микроэлементов в лишайниковом покрове различных регионов Западной Сибири // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 2. С. 206–216.

Bagheri R., Mehregan S., Yousefi A., Mirrezaei E. Cosmogenic radionuclide <sup>7</sup>Be concentration in seven species of lichens and its correlation with <sup>40</sup>K, <sup>137</sup>Cs and <sup>226</sup>Ra // International Journal of Environmental Science and Technology. 2017. T. 14. № 11. P. 2443–2450.

Hansson Sophia V., Kaste James M., Chen Keyao, Bindler Richard. Beryllium-7 as a natural tracer for short-term downwash in peat // Biogeochemistry. 2014. T.119. P. 329–339.

Krmar M., Mihailović D. T., Arsenić I., Radnović D., Papb I. Beryllium-7 and <sup>210</sup>Pb atmospheric deposition measured in moss and dependence on cumulative precipitation // Science of the Total Environment. 2016. T. 541. P. 941–948.

# ПРОТОЛИТ ВЫСОКОГЛИНОЗЁМИСТЫХ ФЕНИТОВ В ХИБИНСКОМ ВУЛКАНО-ПЛУТОНЕ

Меньшиков Ю.П.<sup>1</sup>, Предовский А.А.<sup>1</sup>, Спиридонов Э.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии Кольского филиала РАН, г. Апатиты, Россия <sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, ernstspiridon@gmail.com

Во внутренней части крупного многофазного Хибинского щелочного вулкано-плутона (Зак и др., 1972; Онохин, 1975; Костылева-Лабунцова и др., 1976) между кольцевыми телами нефелиновых сиенитов зажаты скиалиты (не перемещённые ксенолиты) пород рамы интрузива. Скиалиты и ксенолиты слагают гнейсы и тоналиты – трондьемиты AR; метаморфиты PR, в том числе углеродистые; осадочно-вулканогенные и вулканогенные образования, в том числе ромбен-порфиры ловозёрской свиты D<sub>3</sub>. Эти образования ороговикованы и захвачены процессами высокотемпературного щелочного метасоматозафенитизации. Нередко это породы высоко глинозёмистые, с корундом, герцинитом, слюдами, топазом и массой иных минералов. Полоса этих образований тянется дугой на протяжении 20 км от корундового ручья горы Эвеслогчорр на ЮЮВ, через ущелье Ферсмана, гору Юкспор в долине Гакмана, Свинцовый ручей, верховья реки Тулиок, гору Каскасньючорр к горе Партомчорр на С. Первые описания высокоглинозёмистых пород включений в Хибинском массиве сделал Б.М. Куплетский (1926). Наибольший вклад в исследование этих объектов внесли Ю.П. Меньшиков (Меньшиков, 1978; Яковечук, Пахомовский, Меньшиков, 1999) и З.В. Шлюкова (Костылева-Лабунцова и др., 1976-1978; Шлюкова, 1986). В монографии З.В. Шлюковой обосновывается точка зрения, что протолитами высокоглинозёмистых пород ксенолитов были метаморфиты PR серии имандра-варзуга, в том числе сульфидоносные. На протяжении последних десятилетий



Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ г. Иркутск, 21–25 ноября 2022 г.



апоксенолитовые образования Хибин активно исследовали учёные Геологического института КНЦ РАН – А.Ю. Барков, В.Н. Яковенчук, Г.Ю. Иванюк, Ю.А. Корчак (Михайлова) (Яковенчук и др., 1999; Корчак, 2008); ими в качестве протолита высокоглинозёмистых фенитов предполагаются вулканиты ловозерской свиты (Корчак, 2008); этот вариант согласуется с одним из механизмов формирования пространства для магматитов кольцевых интрузивов центрального типа – с механизмом опускания крупных блоков, «вырезанных» кольцевыми разломами. Детальное минералогическое исследование высокоглинозёмистых фенитов Хибин выполнили О.С. Яковлева и И.В. Пеков (Пеков, 2005; Яковлева, 2010; Яковлева и др., 2006–2010); они пришли к выводу, что протолитом глиноземистых апоксенолитовых пород Хибин могли быть обогащенные Аl апопелитовые метаморфиты – глиноземистые сланцы и гнейсы AR Центрально-Кольского блока.

Рассмотрим особенности состава высокоглинозёмистых пород скиалитов в Хибинском массиве. Эти породы содержат, мас. %: до 26–30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 70 SiO<sub>2</sub>; 30–53 TiO<sub>2</sub>; от следов до 15 FeS<sub>2</sub>; от следов до 6 K<sub>2</sub>O; от следов до 8 CaO; от следов до 4 Na<sub>2</sub>O (Яковлева, 2010). Итак, характерно очень контрастное распределение серы и титана, обычно в виде пирита и рутила, большой разброс в содержаниях Ca, Na, K, в целом высокое содержание кремнезёма и фтора, в том числе в виде гидроксилфтортопаза (рис. 1).



Рисунок 1. Вторичные кварциты с кристаллом гидроксилфтортопаза 10 мм (в центре) и рутилом (слева) – протолит высокоглинозёмистых фенитов Хибинского массива. Справа – реликты гидроксилфтортопаза в фенитах. Гора Каскасньючорр.

Пород с набором таких признаков нет среди осадочных, магматических и метаморфических (Предовский, 1970, 1980, 1987). Все отмеченные выше особенности характерны только для формации послевулканических вторичных кварцитов – аргиллизитов – вариации состава от монокварцитов до пород существенно корундового состава с гнёздами рутила до десятков см в поперечнике; со скоплениями пирита или почти лишённых пирита и богатых гематитом; со скоплениями фторсодержащего мусковита – серицита или без него; с наличием до обилия гидроксил-фтортопаза. Это продукты послевулканического сернокислотного (сероводородно-фтороводородно-хлороводородносернокислотного) метасоматоза, зачастую сопровождаемые золотым оруденением от колчеданного до убого сульфидного (эпитермального) (Коржинский, 1953; Русаков, Фремд, 1958; Наковник, 1968; Волостных, 1972; Зарайский, 1989; Спиридонов, 2010). Подобные метасоматиты сопровождают не только вулканические серии островных дуг, но и вулканиты от низкой до очень высокой щёлочности на континентах. Так, сернокислотные вторичные кварциты и аргиллизиты с обильным золотым оруденением сопряжены с фонолитами рудного поля Крипл-Крик, США (Lindgren, Ranson, 1906; Lindgren, 1933; Thompson et al., 1985). Вполне вероятно, что подобные сернокислотные метасоматиты сопровождали и становление щелочных вулканитов ловозёрской свиты.





Итак, особая редкая фация фенитов возникла при наложении фенитизации на породы, крайне богатые алюминием в виде корунда, топаза на вторичные кварциты. Такова ситуация во внутренней части Хибинского щелочного интрузива, где между кольцевыми телами нефелиновых сиенитов зажаты скиалиты (не перемещённые ксенолиты) вмещающих толщ, включая разнообразные метаморфиты AR – PR<sub>1</sub>, углеродистые породы PR<sub>2</sub>, вулканиты девона и сопряжённые с ними метасоматиты формации вторичных кварцитов, местами богатые пиритом, рутилом, корундом, гидроксилфтортопазом. Все эти образования контактово метаморфизованы, а затем фенитизированы. При этом, обычно корунд окружён реакционными оторочками герцинита (рис. 2) или замещён герцинитом и далее – аннитом полностью. Во многих случаях корунд и топаз полностью замещены полевыми шпатами, а то и нефелином.

Но, нередко реликтовый корунд и даже топаз сохранились, – вероятно там, где щелочной потенциал флюидов был израсходован.

При наложении постфенитовых флюидов часть нефелина была замещена ало-красным содалитом.



Рисунок 2. Высокоглинозёмистые фениты г. Эвеслогчорр. Корунд с оторочками герцинита в агрегате аннита. В проходящем свете, слева – при 1 николе, справа – николи ×.

Выполнено по плану научно-исследовательских работ кафедры минералогии МГУ с использованием оборудования, полученного по программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

## Литература:

Волостных Г.Т. Аргиллизация и оруденение. М.: Недра. 1972. 239 с.

Зак С.И., Каменев Е.А., Минаков Ф.В. и др. Хибинский щелочной массив. Л: Недра. 1972. 175

Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических горных пород. М.: Наука. 1989. 341 с.

Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: изд. АН СССР. 1953. С. 334–456.

Корчак Ю.А. Минералогия пород Ловозёрской свиты и продуктов их контактовометасоматических преобразований в щелочных интрузивах. Дисс. канд. геол.-минер. н. Геол. Ин-т Кольского филиала РАН. Апатиты: 2008. 328 с.

Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н. и др. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука. 1978. Т. 1. 228 с. Т. 2. 586 с.

Куплетский Б.М. К петрографии Хибинских тундр. 4. Породы Восточного Умптека // Тр. Минерал. музея АН СССР. 1926. Т. 1. С. 83–166.

Меньшиков Ю.П. Корундовая минерализация в Хибинском массиве // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 1247–1249.

Наковник Н.И. Вторичные кварциты СССР. М.: Недра. 1968. 355 с. Онохин Ф.М. Особенности структуры Хибинского массива. Л.: Наука. 1975. 106 с.

c.



Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Дисс. докт. геол.-минер. н. М.: 2005. 652 с.

Предовский А.А. Геохимическая реконструкция первичного состава метаморфизованных вулканогенно-осадочных образований докембрия. Апатиты: КолФАН СССР. 1970. 115 с. Предовский А.А. Реконструкция условий седиментогенеза и вулканизма раннего докембрия. Л.: Наука, 1980. 152 с.

Предовский А.А. Проблема распознавания протоприроды метаморфитов и эволюция седиментогенеза и вулканизма докембрия: дисс. д.г.-м.н. Апатиты: КНЦ РАН, 1987. 457 с. Русаков М.П., Фремд Г.М. Некоторые вопросы генезиса, состава, локализации и оруденения вторичных кварцитов Казахстана // Уч. зап. Казах. гос. ун-та. Серия геол-географ. 1958. Т. 37. Вып. 4. С. 61–81.

Спиридонов Э.М. Обзор минералогии золота в ведущих типах Аи минерализации. В кн.: Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов. Апатиты: 2010. С. 143–171.

Шлюкова З.В. Минералогия контактовых образований Хибинского массива. М.: Наука. 1986. 97 с.

Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Наука. 1999. 320 с.

Яковлева О.С. Минералогия и генетические особенности глинозёмистых фенитов, связанных с агпаитовыми комплексами. Дисс. канд. геол.-минер. н. М.: МГУ. 2010. 398 с.

Яковлева О.С., Пеков И.В., Кононкова Н.Н. Герцинит из щелочных глинозёмистых пород фенитизированных ксенолитов в Хибинском массиве как генетический индикатор. В кн.: Геохимия, петрология, минелогия и генезис щелочных пород. Миасс: 2006. 310–313.

Яковлева О.С., Пеков И.В., Брызгалов И.А., Меньшиков Ю.П. Халькогенидная минерализация в фенитах Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // Тр. Минерал. музея РАН им. А.Е. Ферсмана. 2010. Вып. 48. С. 33–49.

Lindgren W. Mineral deposits, 4th ed. New York -London: McGraw - Hill Book Company, 1933. 930 p.

Lindgren W., Ransome F.L. Geology and gold deposits of the Cripple Creek district, Colorado // US Geol. Surv. Prof. Pap. N 54. 1906. 516 p. Thompson T.B., Trippel A.D., Dwelley P.C. Mineralized vein and breccias of the Cripple Creek district, Colorado // Econ. Geol. 1985. Vol. 80. P. 1669–1688.

# ОЛИВИНЫ РЕСТИТОВЫХ ГИПЕРБАЗИТОВ ЮГА СИБИРИ

## Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Шутов В.А., Белозёрова О.Ю.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, mekhonos@igc.irk.ru

Ультраосновные породы относятся к одному из наименее распространённых в земной коре отрядов магматических пород. Однако на юге Сибири широко развиты ультрабазиты магматической и реститовой природы. Интерес к ним с годами не ослабевает, так как расшифровка их генезиса представляет важную информацию для понимания процессов эволюции земной коры и верхней мантии, рудообразования, а также смены тектонических стилей. Одним из источников такой информации может служить главный породообразующий минерал ультраосновных пород – который хотя и оливин, простотой химического характеризуется состава, но морфологические, его микроструктурные характеристики и микроэлементный состав достаточно четко взаимосвязаны с условиями образования. Объектами исследования были оливины реститовых гипербазитов Ольхонского композитного террейна (Западное Прибайкалье) и Харанурского массива в Восточно-Саянском офиолитовом поясе.

В Ольхонском террейне дуниты и гарцбургиты слабо серпентинизированы и демонстрируют текстуры, которые в большей степени соответствуют гранобластовым, порфиробластовым и пойкилобластовым структурам метаморфических пород (Evans, 1977; Guegen, Nicolas, 1980). В отличие от протогранулярных и порфирокластических структур, типичных для перидотитов верхней мантии (Mercier, Nicolas, 1975), здесь отсутствуют





присущие шпинелям остролистные и вермикулярные формы. В изученных массивах реститовых гипербазитов Ольхонского террейна нами выделяется три типа оливина: 1) мелкие изометрические зерна с округлым включением Cr-шпинелей (Fo91-92, NiO ~0.38 мас. %); 2) среднезернистые гранобластовые оливины с пылевидными включениями магнетита (F094-95, NiO - 0.2-0.3 мас. %) и 3) мелко- и крупнозернистые гранобластовые оливины без включений (Fo89-91, NiO - 0.30-0.34 мас. %). Наблюдаемая структурная и композиционная неоднородность оливина может быть обоснована их различным генезисом (Tromsdorff et al., 1998). Оливины первого типа скорее всего являются реликтовыми и сохранились в процессе серпентинизации. Это предположение подтверждается размером, небольшим количеством и составом оливина, который согласуется с таковым оливина из деплетированных мантийных перидотитов (Tromsdorff et al., 1998; Vance, Dungan, 1977; Nozaka, 2003). Оливины второго типа могут быть образованы в результате дегидратации серпентина, поскольку включения магнетита, скорее всего, образовались в результате серпентинизации и были заключены в оливин во время его перекристаллизации из серпентина (Arai, 1975). Образование оливина третьего типа также может быть объяснено дегидратацией серпентина. Более низкое содержание форстеритового компонента в этих оливинах может быть связано с неоднородностью состава ранее существовавшего антигорита (Vance, Dungan, 1977) или участием магнетита в метаморфизме, выраженном реакцией (Frost, 1985; Nozaka, 2003):

 $6Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 2Fe_3O_4 = 12(Mg, Fe)_2SiO_4 + 12H_2O + O_2$ 

серпентин магнетит оливин

В этом случае дегидратация серпентина происходила при различных условиях фугитивности кислорода.

Харанурский массив находится в Восточно-Саянском офиолитовом поясе и является одним из наиболее крупных массивов реститовых гипербазитов данного региона. Он также сложен дунитами и гарцбургитами, но в отличие от Ольхонского террейна, породы в нем на отдельных участках сильно серпентинизированы. Для слабоизменённых пород характерны типичные протогранулярные и порфирокластовые структуры реститовых гипербазитов (Гончаренко, Чернышов, 1990), оливин в них характеризуется достаточно узким диапазоном содержаний фаялитового минала (8.3-8.5 мол. %). Второй тип оливинов присутствует в серпентинитах, которые находятся в непосредственной близости с дайками основных пород. Эти оливины характеризуются или неправильными очертаниями, или наблюдаются в виде вытянутых кристаллов, образующих своеобразную «псевдоспинифекс» структуру. Они более магнезиальные, чем «первичные» оливины, в них отмечается зональность, выраженная в уменьшении от центра к краю зерна количества фаялитового минала с 6,2 до 2,5 и с 2,1 до 1,3 мол. %, соответственно. Образование таких оливинов обусловлено процессами дегидратации серпентинитов при внедрении даек долеритов. Кроме того, в северо-восточной части Харанурского массива в дунитах наблюдаются линзообразные участки, в которых среди мелких раздробленных зерен оливина присутствуют крупные (от 3-5 мм до 3 см) округлые кристаллы оливина, окруженные тонковолокнистым агрегатом сепиолита. Ранее считалось, что состав крупных кристаллов отвечает хризолиту (Глазунов и др., 1973; Якшин и др., 1973). По нашим данным это форстерит, центральная часть которого более железистая (6,4-6,2 мол. %) по сравнению с краевыми частями (4,8 мол. %).

Изучение редкоэлементного состава оливинов реститовых гипербазитов показало, что они характеризуются крайне низким уровнем и узким диапазоном вариаций содержаний большинства элементов, по сравнению с оливинами мантийных ксенолитов. При этом для «вторичных» оливинов характерны повышенные содержания лития, скандия, титана и бария.

Таким образом, в реститовых дунит-гарцбургитовых массивах Ольхонского композитного террейна и Восточно-Санского офиолитового пояса наблюдается как 56





минимум три генерации оливина. Помимо мантийных оливинов широко распространены вторичные оливины, которые образуются на разных стадиях десерпентинизации краевых частей массивов.

Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в части проведения НИР по теме № 0284-2021-0006.

## Литература:

Глазунов О. М, Сутурин А. Н, Замалетдинов Р. С. Ювелирный хризолит из гипербазитов Восточного Саяна // Генезис, закономерности размещения и качественная оценка месторождений неметаллических полезных ископаемых, связанных с формацией гипербазитов. М., 1971. С. 28–31.

Гончаренко А.И., Чернышов А.И. Деформационная структура и петрология нефритоносных гипербазитов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. 200 с.

Якшин Н.С., Ермолаев А.Н., Тулубьев К.Л., Шевченко И.Ф. Ювелирный хризолит в Восточно-Саянском гипербазитовом поясе // Геология и геофизика. 1973. № 12. С. 126–127.

Arai S. Contact metamorphosed dunite-harzburgite complex in Chugoku District, Western Japan // Contrib. Mineral. Petrol. 1975. V. 52. P. 1–16.

Evans B.W. Metamorphism of alpine peridotite and serpentinite // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 1977. V 5. P. 397–447.

Frost B.R. On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite // J. Petrol. – 1985. - V. 26. - P. 31-63.

Gueguen Y., Nicolas A. Deformation of Mantle Rocks // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 1980. V. 8. P. 119–144.

Mercier J.-C.C., Nicolas A. Textures and fabrics of upper-mantle peridotites as illustrated by xenoliths from basalts // J. Petrol. 1975. V. 16. P. 454–487.

Nozaka T. Compositional heterogeneity of olivine in thermally metamorphosed serpentinite from Southwest Japan // Am. Mineral. 2003. V. 88. P. 1377–1384.

Trommsdorff V., López Sánchez-Vizcaíno V., Gómez-Pugnaire M.T., Müntener O. High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain // Contrib. Miner. Petrol. 1998. V. 132. P. 139–148.

Vance J., Dungan M. Formation of peridotites by deserpentinization in Darrington and Sultan areas, Cascade Mountains, Washington // Geological Society of America Bulletin. 1977. V. 88. P. 1497–1508.

# ИОННО-СОРБЦИОННАЯ МЕТОДИКА ПОИСКОВ СКРЫТЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**Миляев С.А., Кряжев С.Г., Виленкина Ю.В.** ФГБУ «ЦНИГРИ», г. Москва, Россия, kryazhev@tsnigri.ru

Современная методика геохимических поисков скрытых рудных месторождений ориентируется на выявление наложенных ореолов рассеяния, сформировавшихся на поверхности рыхлого чехла в результате миграции рудогенных элементов с глубоких горизонтов. Теоретические представления о наложенных литохимических ореолах рассеяния были впервые сформулированы Н.И. Сафроновым в 1936 г., но только к середине 70-х годов получили активное применение в практике геохимических поисков на территории бывшего СССР. В Китае, Канаде, Австралии и США методы поисков по наложенным ореолам рассеяния стали активно применяться с конца прошлого столетия.

В настоящее время нет общепринятой теории формирования наложенных ореолов рассеяния над погребенными рудными месторождениями. В этой области поисковой геохимии практика полностью опережает теоретические разработки. Временные вариации содержаний металлов и газов в наложенных ореолах позволяет предполагать, что их миграция из глубинных источников идет по единому механизму в форме кластеров из





наноминеральных частиц (или ионов) и молекул газа. В приповерхностном слое часть потока разгружается в атмосферу, часть сорбируется почвой.

Наложенные литохимические ореолы относятся к разряду слабых геохимических аномалий с максимальными содержаниями рудных элементов, соизмеримыми с колебаниями местного геохимического фона и аналитическими погрешностями. Повышение их контрастности достигается путем избирательного анализа подвижных, легкорастворимых, солевых форм рудных элементов, доля которых в области фона ничтожно мала, а в наложенных ореолах является преобладающей. Соотношение этих форм в геохимических аномалиях во многом обусловлено химическими свойствами элементов, слагающих руды.



Рисунок. Наложенные ореолы рассеяния элементов-индикаторов над «слепыми» рудными телами.

При поисках сульфидных руд хорошо зарекомендовала себя ионно-сорбционная методика, разработанная в ЦНИГРИ (Патент 2713177, Миляев и др., 2019). Сущность методики заключается в избирательной способности разбавленного раствора азотной карбонатных, кислоты извлекать катионы ИЗ водорастворимых, оксидных И органоминеральных форм нахождения элементов в почвенном покрове. Верхний почвенный горизонт (А1), обладая высокой дисперсностью, служит прекрасным сорбентом катионов, которые при взаимодействии пробы с разбавленной азотной кислотой замещаются на ион гидроксония (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Перешедшие в раствор катионы количественно анализируют прецизионным методом ICP MS.

Методика опробована при поисках полиметаллических месторождений Рудного Алтая, Салаирского кряжа, Восточного Забайкалья, Енисейского кряжа, Центрального Казахстана и в ряде случаев способствовала выявлению новых рудных залежей. На рисунке представлены результаты геохимических работ на Петровском участке Змеиногорского района российской части Рудного Алтая. При прогнозной оценке перспектив Петровского участка учитывался весь комплекс геохимических поисковых признаков, представленный ассоциацией рудных (Pb, Zn, Cu) и петрогенных (K, Na) элементов. Поисковые скважины, пробуренные с учетом геохимических данных, вскрыли три рудных тела, не выходящие на дневную поверхность.





Результаты апробации методики в производственных условиях в разнообразных ландшафтных и геологических обстановках ведения поисков свидетельствуют о перспективности ее широкого внедрения в практику геологоразведочных работ на закрытых территориях.

По сравнению с традиционной литохимической съемкой применение ионносорбционной методики имеет следующие преимущества:

- 1. существенно повышается контрастность выявляемых геохимических аномалий и увеличиваются их размеры, что позволяет проводить литохимическую съемку по более разряженной сети опробования;
- 2. применяемая методика пробоподготовки исключает неконтролируемые потери легколетучих элементов (As, Sb, Se, Hg, Tl и др.), как это происходит при ICP MSанализе порошковых проб;
- 3. расширяется спектр элементов-индикаторов оруденения, как рудогенных, так и петрогенных, что значительно повышает достоверность прогнозных оценок и позволяет осуществлять более надежную интерпретацию и разбраковку выявленных аномалий по набору и соотношениям элементов-индикаторов;
- 4. обеспечивается возможность обнаружения наложенных ореолов над полиметаллическими рудными телами, которые находятся в «слепом» залегании на глубинах 200–250 м, либо перекрыты чехлом дальнеприносных отложений мощностью до 100–110 м.
- 5. экономические затраты при проведении работ по ионно-сорбционной методике существенно ниже, чем при традиционной литохимической съемке за счет сокращения количества отбираемых проб (с достижением тех же геологических результатов), пробоотбора с минимальной глубины (5 см) и более простой технологии пробоподготовки.

## Литература:

Миляев С.А., Кряжев С.Г., Виленкина Ю.В. Поиски полиметаллических месторождений в сложных ландшафтно-геологических обстановках по наложенным ореолам рассеяния // Разведка и охрана недр. 2019. № 1. С.39-45.

Патент № 2713177. Ионно-сорбционный способ литохимических поисков полиметаллических месторождений / Миляев С.А., Кряжев С.Г., Виленкина Ю.В. 2020.

# ОБРАЗОВАНИЕ ТИТАНИТА В ЭКЛОГИТЕ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ УДАЧНАЯ

# Михайленко Д.С.<sup>1, 2</sup>, Корсаков А.В.<sup>1</sup>, Аулбах С.<sup>3</sup>, Губанов Н.В.<sup>1</sup>, Якушик М.А.<sup>4</sup>, Шу Ю-Г.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, Россия, mikhailenkodenis@gmail.com <sup>2</sup>Институт геохимии КАН и ЦИГСЗ, г. Гуанчжоу, Китай, yigangxu@gig.ac.cn <sup>3</sup>Институт наук о Земле, г. Франкфурт-на-Майне, Германия, s.aulbach@em.uni-frankfurt.de <sup>4</sup>ИЭМ РАН, г. Черноголовка, Россия, yakush.mihai@yandex.ru.

Среди глубинных включений в кимберлитах значительную роль играют эклогиты, среди которых преобладают биминеральные высокобарические разности, состоящие из граната и омфацита, в то время как кианитовые и коэсит-кианитовые эклогиты являются более редкими разновидностями (Соболев, 2006). Типичным акцессорным минералом в этих эклогитах является рутил, который является главным минералом-концентратором высокозарядных элементов (HFSE). Наряду с рутилом, другим акцессорным минералом является значительно более редкий титанит (сфен), [Са(Ti, Al, Fe<sup>3+</sup>)SiO<sup>4</sup>(O,F,OH)], который





также является минералом-концентратором HFSE. До настоящего времени титанит в ксенолитах эклогитов из кимберлитов, насколько нам известно, в литературе описан не был.

Ксенолит эклогита Uv-180 найден в свежем кимберлите трубки "Удачная-Восточная". Главные минералы эклогита представлены бледно-оранжевым гранатом (20 об. %). серовато-зеленым омфацитом (57 об. %) и ярко-голубым кианитом (17 об. %), среди которых присутствуют розовые зерна титанита (6 об. %). Акцессорные минералы представлены рутилом, кальцитом и коэситом. Следует отметить неоднородное распределение породообразующих минералов в пределах ксенолита. Распространение титанита в пределах образца неравномерное, без каких-либо пространственных закономерностей. Субидиоморфные зерна титанита (100-300 мкм) диагностированы в межзерновом пространстве между гранатом, омфацитом и кианитом, в то время как включения титанита в породообразующих минералах отсутствуют. Титанит содержит примеси Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 3 мас. %), F (0.7–1.0 мас. %), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.5–0.60 мас. %), Zr (260 гр/т) и Sr (717 гр/т). Редкоэлементный спектр титанита, нормированный к составу хондрита (McDonough and Sun, 1995), демонстрирует значительное обогащение легкими РЗЭ (~1000 хондритовых единиц) с плавным уменьшением к промежуточным и тяжелым РЗЭ (~10 хондритовых единиц). Европиевая аномалия в титаните практически отсутствует Eu/Eu\* = 1.04.

Кристаллизация породообразующих минералов (гранат+омфацит+кианит) и акцессорного рутила на пике метаморфизма происходила совместно при  $3.5 \pm 0.32$  ГПа и  $920 \pm 65^{\circ}$ С. Согласно нашим минералого-петрографическим наблюдениям, таким, как отсутствие включений титанита в породообразующих минералах и его нахождение в межзерновом пространстве, можно сделать вывод о более позднем образовании титанита в изученном образце, вероятнее всего, в процессе метасоматического воздействия флюида/расплава.



Рисунок. (А) – Микрофотография плоскополированной пластинки эклогита Uv-180 в кимберлите;
(Б) – Микрофотографии в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE) фрагмента эклогита Uv-180 демонстрирующее положение породообразующих и акцессорных минералов в породе.
Условные обозначения: Grt – гранат; Орх – ортопироксен; Ol – оливин; Ttn – титанит; Ку – кианит; Omp – омфацит; Cpx+Pl+Kfs – диопсид-плагиоклаз-калишпатовый симплектит.

Присутствие кальцита в межзерновом пространстве, а также в виде включений в гранате, указывает на существенную роль карбонатного расплава/флюида при кристаллизации первичных породообразующих минералов, а образование кальцитсодержащего симплектита вокруг титанита в изученном образце, вероятнее всего, связано





с транспортировкой ксенолита кимберлитовым расплавом к поверхности (например, Carswell et al., 1996). Следует отметить, что следов перекристаллизации рутила в титанит в изученном образце не обнаружено, в отличие от пород Западного Тянь-Шаня, что заслуживает более детального и прецизионного изучения эклогита Uv-180 в дальнейшем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ №21-77-10006.

## Литература:

Соболев Н.В. (2006) Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере. Геология и Геофизика. Т. 47. № 1. С. 95–104.

McDonough, W.F., Sun, S.-s. (1995). The composition of the Earth. Chemical Geology. P. 223–253. Carswell D. A., Wilson R. N., Zhai M. (1996) Ultra-high pressure aluminous titanites in carbonatebearing eclogites at Shuanghe in Dabieshan, central China // Mineralogical Magazine. V. 60. № 400. P. 461–471.

# МИНЕРАЛОГО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ ОРУДЕНЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПИСТАЛИ (ЗАПАДНЫЙ УЗБЕКИСТАН)

Нематуллаев С.Ю.<sup>1</sup>, Джуманиязов Д.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГУП «Самаркандгеология» Госкомгеологии РУз, г. Ташкент, <sup>2</sup>Институт геологии и геофизики им. Х.М. Абдуллаева Госкомгеологии РУз, г. Ташкент, denisbey@list.ru

Месторождение Пистали расположено в западной части хребта Северный Нуратау в пределах южной границы распространения островодужных и офиолитовых аллохтонных чешуй (Савчук Ю.С., Волков А.В., 2019) и в геотектоническом плане относится к восточному флангу Кызылкумского срединного массива. В структурном отношении месторождение приурочено к западному периклинальному замыканию Ямбаш-Устукской брахиантиклинали протяженностью 70 км и шириной до 15 км.

Породы метаморфизованы на уровне зеленосланцевой и, частично, эпидотамфиболитовой фации в виде отдельных горизонтов зеленых кварц-альбит-хлоритовых (метатуфы), альбит-клиноцоизит-хлорит-амфиболовых (метабазальты) и кристаллических сланцев.

К востоку от участка в ядре брахиантиклинали размещается крупный Темиркабукский гранитоидный массив, далее Устукский и Сентябский. Все они несут признаки автохтонного образования за счет переплавления исходных осадочно-метаморфических пород. В западном и северном обрамлении участка по данным гравимагнитной съемки выделен скрытый Кулкудукский массив кислого состава, представляющий собой рудогенерирующий очаг гранитизации, определивший позицию месторождения.

В генетическом и морфоструктурном плане выделяются два типа золотого оруденения: 1) промышленно значимый тип пологих, субсогласных с залеганием вмещающих пород рудных залежей, выявленных на месторождении Пистали и представляющих собой метасоматически измененные породы тасказганской свиты с убогой сульфидной минерализацией и золотовкрапленным оруденением; 2) тип прерывистых кварцевых жил и прожилкового окварцевания в зонах крутопадающих продольных разрывных нарушений на рудопроявлениях Кансай, Кулкудук и др. До настоящего времени промышленных концентраций золота на объектах второго типа не установлено (Ишбаев Х.Д., Нематуллаев С.Ю., Джуманиязов Д.И., 2021).

Отмечается также высокая насыщенность вмещающих толщ тасказганской свиты дайками лампрофирового состава. Выходы даек зафиксированы на разном удалении от интрузивов, имеют различную мощность, часто сопровождаются роговиками на контакте





со слюдисто-песчаниковыми толщами. Породы обычно мелко-, среднезернистые, цвет колеблется от светло-серовато-коричневого то темного, почти черного в некоторых разностях, часто трещиноваты, катаклазированы, с разноориентированными прожилками кварца, часто значительной мощности. Крылья складки осложнены многочисленными мелкими складками с пологими шарнирами. Осевые плоскости мелких складок наклонены в направлении, противоположном наклону слоистости – сланцеватости. Развитие их вероятно связано со складчатостью, имеющей региональное развитие. Простирание осевых плоскостей мелких складок выдержано на всей площади, составляет 330–3400, и фиксируется по штриховке на плоскостях сланцеватости. Положение этих складок вероятно определяет конфигурацию рудных залежей. Северное крыло Ямбаш-Устукской антиклинали срезано альпийскими разрывными нарушениями.

Вмещающие рудную минерализацию породы – преимущественно терригенные метаморфизованные образования, представленные обычно тонким неравномерным переслаиванием сланцев кварц-слюдистых, углеродсодержащих и углеродистых, метаалевролитов (участками кварцитовидных), песчаников, алевропесчаников. Эти породы образуют взаимопереходы между собой. Чистые литологические разновидности пород редки. Текстура пород полосчатая, сланцеватая.

Минерализованные золотоносные зоны и рудные залежи месторождения Пистали и его флангов связаны с метасоматически измененными породами.

Сланец с прослойками кварца и включениями рудных минералов. Охристая, колломорфная, унаследованная гипидиоморфнозернистая, реликтовая Вкрапленная, прожилковая

В пористой, трещиноватой сланцевой породе неравномерно распределяются гидроокислы железа, халькопирит и пирит.

Гидроокислы железа образуют налеты и корочки по трещинам сланцеватости. Выделения рыхлые, пористые, зернистые, колломорфные. Форма неправильная, реже встречаются нитевидные прожилки. Размер выделений гидроокислов железа от тысячных долей мм до 0,09 мм. Гидроокислы железа образуют псевдоморфозы по пириту, о чем свидетельствуют реликтовые остатки пирита в их массах и унаследованная квадратная форма некоторых выделений.

Халькопирит и пирит встречаются в шлифе примерно в равных количествах. Халькопирит образует полигональные пластинки, чаще округло-полигональные, размером зерен до 0,012 мм. Пирит образует зерна, размером менее 0,009 мм, форма зерен идиоморфная (квадраты, прямоугольники), реже округло-полигональная. В двух случаях встречается в массах гидроокислов железа, зернами размером менее 0,002 мм.

Гидроокислы железа (серовато-белое на м-фото) развиваются по трещинам и порам, образуя (совместно с микрозернистым лейкоксеном) тонкодисперсные рыхлые охристые массы, распределяющиеся по трещинкам или заполняющие интерстиционные пространства между зернами нерудных минералов. Менее распространены умеренно ноздреватые относительно более плотные выделения неправильной формы, неоднородного цвета. Размер (длина) таких выделений достигает 1 мм.

На месторождении Пистали развиты два сопряженных минерально-морфологических типа оруденения – рудные залежи с прожилково-вкрапленной золото-сульфидной минерализацией в метасоматитах и золотоносные пологие метаморфогенные кварцевые жилы и прожилки, последние на площади месторождения развиты незначительно и представлены тремя структурно-морфологическими типами: 1. Согласные и субсогласные со слоистостью-сланцеватостью вмещающих пород кварцевые жилы, прожилки, линзы, которые развиты в метасоматически измененных минерализованных зонах и являются самыми ранними среди жильных образований, часто включают видимую вкрапленность самородного золота с содержанием до 100 и более грамм на тонну. 2. Жилы субширотного простирания, крутопадающие, группируются в систему, участками сопровождают





широтные разрывы. Протяженность системы широтных жил до 300–400 м и более. Минерализованные жилы этого типа относятся к наиболее позднему металлогеническому этапу, они рассекают рудные залежи, терригенные и магматические породы. Содержания золота в них до первых граммов на тонну. 3. Жилы субмеридиональное, связанные с системой разрывов такого же направления, рассекают дайки диоритовых порфиритов. Содержание золота до 2,0 г/т.

По вещественному составу выделяются 2 природных типа руд: окисленные и первичные, которые не имеют системных расхождений по составу. Характерным признаком окисленных руд являются вкрапленные и послойные линзовидные скопления окисленных сульфидов, и широкое развитие гидроксидов железа.

Окисленные и первичные руды по вещественному составу не имеют значимых системных расхождений. Золото в них находится в основном в свободной самородной форме. Основная масса его тонкое – субдисперсное, о чем свидетельствует высокое содержание золота (до 103,28 г/т) в пенном продукте флотации. В зоне окисления - мелкое до крупного от 0,001 до 1,0 мм и более. К сопутствующим элементам относятся Ag, Pb, Zn, Cu, Bi, W, Mo, Ni, Co, Ga, Ge, As, Sb, S, по содержанию не имеющие практического применения в качестве попутных компонентов (Нематуллаев С.Ю., Джуманиязов Д.И., Каримова Ф.Б., 2020). Между золотом и мышьяком установлена прямая связь – с увеличением содержания мышьяка растет содержание и частота встречаемости золота.

## Литература:

Ишбаев Х.Д., Нематуллаев С.Ю., Джуманиязов Д.И. Дайки месторождения золота Пистали (Северный Нуратау) //Геология и минеральные ресурсы. 2021. №3.

Нематуллаев С.Ю., Джуманиязов Д.И., Каримова Ф.Б. Минералого-геохимические особенности пород золоторудного месторождения Пистали (Северный Нуратау) //Актуальные проблемы геологии и географии Тянь-Шаня и сопредельных территорий /Материалы международной конференции, посвященной 100-летнему юбилею В.Г.Королёва. – Бишкек, 2020. – С. 181–186.

Савчук Ю.С., Волков А.В. (2019) Крупные и суперкрупные орогенные золотые месторождения: геодинамика, структура, генетические следствия /Литосфера, 19 (6), 813–833. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-6-813-833.

# ВЛИЯНИЕ СУБДУЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЯДРА ЗЕМЛИ НА МАНТИЙНЫЕ ПЛЮМЫ В ФАНЕРОЗОЕ

# Нечаев В.П.<sup>1</sup>, Нечаева Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия, nechaev@fegi.ru <sup>2</sup>Политехнический институт Дальневосточного федерального университета, Владивосток, Россия, geolog2001@yandex.ru

Основная цель данного обзора – найти эволюционные изменения геохимии мантийных плюмов, связанные с эволюцией Земли и галактической сезонностью, описанной в наших предыдущих публикациях (Нечаев, 2004; Nechaev et al., 2018) (рис. 1). В первой работе (Нечаев, 2004) было предположено, что сезоны галактических лет Земли связаны с изменением ее расстояния от Солнца при их совместном прохождении по эллиптической орбите Млечного пути. Под гравитационным влиянием галактического центра Солнечная система расширялась при приближении к центру галактики, а по мере удаления - сжималась. Так галактические зимы на Земле, когда она отчасти напоминала Марс, совпадали с более близким к галактическому центру положением Солнечной системы и наоборот. В фанерозое зимы случались в каменноугольно-пермскую и поздне-кайнозойскую эпохи, характеризующиеся снижением глобальной температуры. В теплое





время галактического года Земля в какой-то степени напоминала Венеру с ее широко распространенным основным вулканизмом и плотной «загазованной» атмосферой. В частности, было высказано предположение, что крупные базальтовые извержения Земли были наиболее распространены весенне-летние кислый В сезоны, а (субдукционный/коллизионный) магматизм - в осенне-зимние эпохи. Однако, более поздняя работа, посвященная меловому повороту геологической эволюции (Nechaev et al., 2018), показала, что последнее галактическое лето Земли было отмечено пиками как плюмового, так и субдукционно-коллизионного магматизма. В еще более поздних работах (Nechaev et al., 2021, 2022) последнее предположение подтверждено на примере юрскомелового галактического лета Северо-Восточной Азии.



**Рисунок 1.** Предполагаемые галактические сезоны фанерозоя в сравнении с глобальными изменениями магматической активности и железорудных проявлений. Названия LIP приведены только для провинций, геохимические данные которых используются в данном исследовании.

В данной работе для геохимического сравнения были выбраны наиболее изученные и крупные изверженные провинции (Large Igneous Provinces, LIP) континентов. Это было сделано потому, что океанические LIP почти не сохранились в доюрских геологических летописях. Данные были загружены из базы GEOROC (https://georoc.eu/) с дополнениями из отдельных петрологических статей. Их интерпретация проводилась на основе диаграмм из (Pearce et al., 2021; Zhang et al., 2020). Возраст и размеры LIP взяты по (Ernst et al., 2021).

На рис. 1Е показано как размер и частота LIP неравномерно уменьшаются с возрастом, что вызвано, очевидно, худшей сохранностью более ранних провинций. Также хорошо видно, что активность LIP в кембрии-ордовике и особенно, юре и мелу (периоды галактического лета) была значительно больше, чем в каменноугольно-пермскую и современную галактические зимы. Это убедительно подтверждает наше предположение о том, что галактическое лето было связано с пиковой активностью плюмов, а галактическая зима приводила к значительному спаду этой активности (Nechaev et al., 2018).

Zhang et al. (2020) рассмотрел составы LIP, связанные с взаимодействием плюма с границей ядра и нижней мантии, переходной зоной мантии, верхней мантией и корой. В результате геохимически были выделены три основных типа плюмов, в том числе:

1. Андерсоновские плюмы, которые зарождаются в верхней мантии и характеризуются базальт-риолитовой (БР) породной ассоциацией;





2. Моргановские плюмы, образованные на границе ядра и мантии и слабо прореагировавшие с переходной и верхней мантией, характеризующиеся как БР, так и базальт-трахитовой (БТ) ассоциациями;

3. Суперплюмы, образованные на границе ядра и мантии и интенсивно прореагировавшие с переходной и верхней мантией, характеризующиеся сложной ассоциацией пород, включающей БР, БТ и базальт-фонолитовую (БФ) ассоциации.

Сделанные нами диаграммы (рис. 2) показывают, что зимние LIP (Скагеррак, Таримская и Йеллоустон) относятся к ассоциации БР, указывающей на андерсоновские плюмы. Это подтверждает наш прогноз о том, что времена галактической зимы связаны с относительно низкой активностью плюмов. Напротив, летние LIP (Парана-Этендека и Полярной Арктики), для которых характерны комплексные ассоциации БФ-БТ-БР, можно с уверенностью отнести к суперплюмам. Это также подтверждает наш прогноз о том, что времена галактического лета связаны с пиковой активностью плюмов. Провинция плато Декан и Северо-Атлантические LIP также идентифицируются как суперплюмы, которые произошли, вероятно, во время «бабьего» (запаздывающего, осеннего) галактического лета (Nechaev et al., 2018).

Следует отметить, однако, что LIP Калкаринджи, сформированная в более древнее (кембрийское) галактическое лето, не может быть идентифицирован имеющимися данными из-за их скудности (рис. 2А). Остальные рассматриваемые провинции относятся к переходным андерсон-моргановским плюмам, недоразвитым по сравнению с суперплюмами. Это также хорошо согласуется с гипотезой галактического влияния на эволюцию Земли.

Диаграммы на рисунке 3 используются для характеристики плюмов в отношении воздействия на магму субдукционного метасоматоза (Th/Nb – индикатор корового влияния) и степенью плавления мантии (TiO<sub>2</sub>/Yb – индикатор остаточного граната) (Pearce et al., 2021). Эти показатели отчетливо демонстрируют, что все протестированные LIP образовались из глубокого, горячего и обогащенного мантийного источника. В то же время зимние ЛИП андерсоновского типа (Скагеррак, Тарим и Йеллоустон; рис. 3) и некоторые осенние андерсон-моргановские ЛИП (Якутско-Вилуйская и Кольско-Днепровская) практически лишены влияние субдукции, тогда как весенние и особенно, летние LIP подверглись существенному влиянию субдукции. Это подтверждает связь магматической активности с галактической сезонностью, предсказанную гипотезой галактического влияния на эволюцию Земли в ее более современном варианте (Nechaev et al., 2018).

Гипотеза галактического влияния на эволюцию Земли, кроме того, предполагает, что жидкая природа ядра Земли могла реагировать на гравитационные и электромагнитные преобразования галактического лета интенсивными турбулентными явлениями, которые вызывали подъем объемных магматических плюмов и связанных с ними потоков флюидов. Зимние времена, в противоположность, связываются с более стабильным ядром и уменьшением взаимодействия ядро-плюм. Эту идею можно развить следующим образом. Ядро Земли состоит в основном из железа (Литасов, Шацкий, 2016), а в мантии, где зарождаются плюмы, преобладают силикаты. Таким образом, усиленное взаимодействие плюм-ядро во время галактического лета должно привести к обогащению железом расплавов силикатной мантии, что должно быть отмечено более высоким с отношением железа и кремнезема в породах LIP.

Диаграммы на рисунке 4 свидетельствуют о том, что содержание железа в основных, средних и кислых породах всех исследованных LIP выше, чем в средних составах мантии и коры, а в ультраосновных и карбонатитовых породах (SiO<sub>2</sub> <41%) в основном ниже, чем в тренде ядро-мантия. Это можно объяснить более низкой температурой плавления железосодержащих минералов по сравнению с высокомагнезиальными при частичном плавлении, а также последующим фракционированием магмы (Best, 2002).







Рисунок 2. Диаграммы TAS для различения выбранных LIP между андерсоновскими, моргановскими и супер-плюмами согласно Zang et al. (2020). Графики LIP, относящиеся к галактическому весеннему, летнему, осеннему и зимнему сезонами (см. рис. 1), окрашены в зеленый, красный, желто-оранжевый и синий цвета соответственно.

Вместе с тем, плавление и фракционирование магм может скрывать их первичное обогащение железом, возникшее в результате взаимодействия плюма с ядром. В пользу этого предположения свидетельствуют аномальные составы интрузий клинопироксенитов и габбро из Таримской и Эмейшаньской провинций (Zhang et al., 2018; Zhou et al., 2008), для которых характерны графики FeOt/SiO<sub>2</sub>, расположенные выше и вдоль тренда ядромантия (рис. 4). Эти породы и связанные с ними Fe-Ti руды были фракционированы из «высокообогащенной Fe исходной магмы, образовавшейся в результате частичного плавления метасоматизированной литосферной мантии» (Zhang et al., 2018). Если так, обогащение исходной магмы железом могло образоваться под влиянием флюидов, образованных при взаимодействии плюм-ядро, которое мы предположили выше. Для данного исследования важно, что обогащенные железом породы Таримской и Эмейшаньской и





зимы и ранней весны (285–260 млн лет; рис. 2). Исходя из всего сказанного можно предположить, что взаимодействие плюм-субдукция было самым слабым в данную галактическую эпоху и это позволило ядру явно повлиять на корни глубинных плюмов. В то же время верхние части этих плюмов могли в разной степени ассимилировать коровый материал (рис. 3).



**Рисунок 3.** Зависимость Th/Nb от TiO<sub>2</sub>/Yb в породах основного состава (SiO<sub>2</sub> = 41–52 вес. %) выбранных LIP на диаграмме из Pearce et al. (2021). SZLM - субдукционно-модифицированная литосферная мантия, MORB – базальт срединно-океанического хребта; OIB – базальт океанических островов; OPB - базальт океанического плато.

Временное распределение месторождений железняка (рис. 1F), источником которых, вероятно, были гидротермальные флюиды плюмов (Bekker et al., 2010), подтверждает наше предположение об обогащении плюмов железом из ядра. Действительно, пики образования





железняка и плюмовой активности приходились на юрско-меловое галактическое лето. Менее значительный кембрийско-ордовикский пик железняков происходил также в летнее время, совпадая с высоким уровнем глобальной вулканической активности (Ронов, 1993) и обширным (3,51 миллионов км<sup>2</sup>; Ernst et al., 2021) базальтовым полем Калкаринджи (рис. 1А, Е). Дополнительным обоснованием этого вывода служит то, что железокаменные руды близки к тренду ядро-мантия по соотношению FeOt/SiO<sub>2</sub> (рис. 4). Напротив, самый низкий уровень образования железняка отмечается в каменноугольном и пермском периодах, то есть во время галактической зимы (рис. 1F).



Рисунок 4. Отношение SiO<sub>2</sub>/FeOt в магматических породах выбранных LIP. FeOt – общее железо в виде FeO. Составы ядра, примитивной мантии, коры и железорудных отложений показаны по Литасов и Шацкий (2016), McDonough and Sun (1995), Taylor and McLennan (1995) и McGregor et al. (2010), соответственно.

В итоге, проанализированные данные свидетельствуют о том, что фанерозойская плюмовая активность, включая частоту и размер LIP, была значительно выше в





кембрийско-ордовикское и, более отчетливо, в юрско-меловое времена галактического лета. С другой стороны, не подтвердилось наше начальное предположение о том, что плюмовый магматизм был активнее в галактические весенне-летние сезоны в противоположность осенне-зимним временам, когда предполагались более интенсивные субдукционные и коллизионные процессы. На самом деле, галактическое лето связано с пиком различной магматической активности, включая как плюмовый, так и субдукционный/коллизионный магматизм, в то время как галактическая зима приводит к значительному падению любой магматической активности. Более того, материалы, субдуцированные в мантию, сильно влияли на плюмовые магмы во времена галактичекого лета и менее существенно – в эпохи галактической весны и осени. Наименьшее влияние субдукции и наибольшее – ядра Земли проявлено на интрузии Таримского и Эмейшаньского плюмов, формировавшиеся в середине и конце перми, во время галактического субсезона поздней зимы-ранней весны. Однако, наиболее значительное влияние ядра через флюидные потоки плюмов на поверхность твердой Земли предполагается во времена галактического лета (кембрийско-ордовикский и юрскомеловой периоды), когда произошли обильные накопления железокаменных руд. Вклад этих потоков в соответствующие магмы, видимо, скрыт сильным влиянием субдукции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 21- 55-53013).

#### Литература:

Литасов К.Д., Шацкий А.Ф. Современные представления о составе ядра Земли // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 1. С. 31–62.

Нечаев В.П. О галактическом влиянии на Землю в последние семьсот миллионов лет // Вестник ДВО РАН. 2004. №2. С. 102–112.

Ронов А.Б. Стратисфера, или осадочная оболочка Земли (количественное исследование). Москва: Наука. 1993. 144 с.

Bekker A., Slack J.F., Planavsky N., Krapez B., Hofmann A., Konhauser K.O., Rouxel O.J., Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes // Economic Geology. 2010. V. 105. No. 3. P. 467–508.

Berger V.I., Singer D.A., Orris G.J. Carbonatites of the world, explored deposits of Nb and REEdatabase and grade and tonnage models // U.S. Geological Survey Open-File Report 2009–1139. 2009. 17 p.

Best M.G. Igneous and Metamorphic Petrology. Blackwell. 2003. 752 p.

Dilek Y., Ophiolite pulses, mantle plumes and orogeny // Geological Society, London, Special Publications. 2003. V. 218. P. 9–19.

Ernst R.E., Bond D.P.G., Zhang S., Buchan K.L., Grasby S.E., Youbi N., El Bilali H., Bekker A., Doucet L.S., Large Igneous Province Record Through Time and Implications for Secular Environmental Changes and Geological Time-Scale Boundaries // Geophysical Monograph. 2021. V. 255. P. 1–26.

Jelsma H., Barnett W., Richards S., Lister G. Tectonic setting of kimberlites // Lithos. 2009. V. 112. P. 155–165.

McDonough W.F., Sun S.-S., The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.

McGregor F., Ramanaidou E., Wells M. Phanerozoic ooidal ironstone deposits – generation of potential exploration targets // Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B). 2010. V. 119. No. 1. P. 60–64.

Nechaev V.P., Dai S., Sutherland F.L., Graham I.T., Nechaeva E.V. The Cretaceous turn of geological evolution: Key evidence from East Asia // Acta Geologica Sinica. 2018. V. 92. No. 5. P. 1991–2003.

Nechaev V.P., Sklyarov E.V., Isozaki Y., Kruk N.N., Travin A.V., Tsutsumi Y., Nechaeva. A major change in magma sources in late Mesozoic active margin of the circum-Sea of Japan domain: Geochemical constraints from late Paleozoic to Paleogene mafic dykes in the Sergeevka belt, southern Primorye, Russia // Island Arc. 2021. V.30. No. 1. P. e12426.

Nechaev V.P., Sutherland F.L., Nechaeva E.V. Metallogenic evolution of Northeast Asia related to the Cretaceous turn of geological evolution // Minerals. 2022. V. 12, P. 400.





Pearce J.A., Ernst R.E., Peate D.W., Rogers C., LIP printing: Use of immobile element proxies to characterize Large Igneous Provinces in the geologic record // Lithos. 2021. V. 392–393, P. 106068.

Taylor S.R., McLennan S.M. The geochemical evolution of the continental crust // Reviews of Geophysics. 1995. V. 33. No. 2. P. 241–265.

Zhang D., Zhang Z., Huang H., Cheng Z., Charlier B. Petrogenesis and metallogenesis of the Wajilitag and Puchang Fe-Ti oxide-rich intrusive complexes, northwestern Tarim Large Igneous Province // Lithos. 2018. V. 304-307. P. 412–435.

Zhang Z., Li S., Wang G., Li X., Wang G., Santosh M., Suo Y., Guo L. Plume interaction and mantle heterogeneity: A geochemical perspective // Geoscience Frontiers. 2020. V. 11. No. 5. P. 1571–1579.

Zhou M.F., Arndt N.T., Malpas J.G., Wang C.Y., Kennedy A.K. Two magma series and associated ore deposit types in the Permian Emeishan large igneous province, SW China // Lithos. 2008. V. 103. No. 3-4. P. 352–368.

# ЛИТОХИМИЯ ОПОРНОГО РАЗРЕЗА ИГЕТЕЙ (ВЕРХНИЙ КАЙНОЗОЙ, ПРЕДБАЙКАЛЬЕ)

## Нечаев И.О.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, nehaev-v-97@mail.ru

Разрез Игетей (53.581856, 103.444225) расположен в береговой зоне Осинского залива Братского водохранилища. В стенке абразионного уступа здесь обнажается лессовопочвенная последовательность среднеплейстоцен-голоценового возраста. Игетей является уникальным многослойным геоархеологическим объектом и одним из опорных разрезов верхнего кайнозоя Байкальского региона. В рамках проведения реконструкций позднечетвертичных климатических изменений, а также для целей геологической корреляции опорных разрезов Байкальского региона при изучении Игетея нами были привлечены методы литохимического анализа рыхлых отложений.

Разрез был вскрыт в береговом клифе двумя расчистками. Верхняя расчистка была заложена на глубину 13 м от современной почвы до основания казанцевского педокомплекса (МИС 5). Второй расчисткой мы вскрыли нижний (черноземный) горизонт казанцевского педокомплекса, получив тем самым перекрытие расчисток разреза, и дошли до цокольного выступа подстилающих коренных пород верхнего кембрия. Общая мощность разреза составила 21 метр.

Образцы на анализ содержания макроэлементного состава (основных петрогенных окислов) методом РФА (АЦ ИЗК СО РАН) были отобраны с интервалом 10 см в количестве 200 проб. Полученные данные были использованы для расчетов индекса палеоклимата CIA (Nesbitt, Young, 1982), индекса химического выветривания CIW (Harnois, 1988), индекса изменения состава пород на палеосборных площадях ICV (Cox, Lowe, 1995) и различных генетических модулей (Юдович, 2011).

Индекс палеоклимата CIA имеет значительные вариации от 30 до 80 (рис.), показывая значения в диапазоне 60-80 в слоях 1,6,8,10,14, что указывает на периоды тёплого и влажного климата, благоприятного для формирования зрелых почв. Индекс химического выветривания CIW характеризуется однотипными вариациями значений в указанных выше слоях с индексом палеоклимата. Максимальные значения этого индекса в диапазоне 76-84 указывают на высокую степень химического выветривания пород, обусловленную значительной химической переработкой пород эродируемой поверхности, что свидетельствует о формировании химически зрелых почв. Индекс изменения состава ICV по тем же слоям имеет, наоборот, минимальные значения от 1,1 до 1,7 и отражает достаточно зрелые глинистые породы, которые согласуются с данными, полученными в СІW и СІА. Наивысшее пики в слоях 6, 8, 10 со значениями в 1,5; 1,5 и 1,6 соответственно,





также свидетельствуют о зрелости почвенных горизонтов. Более высокие значения этого индекса по разрезу свидетельствуют о том, что эти терригенные осадки сложены продуктами первого цикла седиментации, где материал поступал непосредственно при разрушении коренных пород магматического/вулканического происхождения.



Рисунок. Распределение значений геохимических модулей и геохимических индексов в отложениях разреза Игетей.

Модули: ГМ – гидролизатный, ЖМ – железистый, ФМ – фемический, ТМ – титановый, АМ – алюмокремниевый, НКМ – общей нормативной щелочности, ЩМ – щелочной. Индексы: СІА – палеоклимата, СІW – химического выветривания, ICV – зрелости пород.

Таким образом, установлено, что для химически зрелых палеопочв характерны максимальные значения индексов СІА и СІW, при минимальных значениях индекса ICV. Это связано с преобладанием в осадке глинистого материала, продукта химического выветривания.

От вариаций палеоклимата при постоянстве источников сноса зависят также вариации значений генетических модулей. В химически зрелых палепочвах наблюдаются максимальные, относительно подстилающих и перекрывающих осадков, значения алюмокремниевого (AM), титанового (TM), гидролизатного (ГМ), фемического (ФМ), железистого (ЖМ) модулей, обусловленных преобладанием в них глинистого материала, в том числе, возможно, связанного с выпадением вулканического пепла. При этом модули – щелочной (ЩМ) и общей щелочности (НКМ), отражающие сохранность в осадках полевых шпатов, напротив имеют минимальные значения в выделенных палеопочвенных горизонтах, указывая так же на существенную химическую переработку исходного субстрата при их формировании.

Таким образом, выделенные в разрезе Игетей палеопочвы представляют собой разные литотипы, обусловленные различными условиями их образования. Наиболее




благоприятными условиями для формирования почв, как известно, являются теплые и влажные климатические обстановки. В это время формируются химически зрелые палеопочвы, которые мы диагностировали в том числе при привлечении химических индексов и модулей, отражающих соотношение в осадках глинистого химически зрелого материала кор выветривания и обломочного материала первого цикла седиментации.

Таким образом, максимальная гумидизация климата при формировании отложений разреза Игетей происходила в среднем плейстоцене, МИС-5 и МИС-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 19-17-00216 и РФФИ (№ 20-05-00247). Автор выражает благодарность за помощь в интерпретации данных Летниковой Е.Ф., Щетникову А.А.

### Литература:

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.

Cox R, Lowe D.R., Cullers R.L. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudroc chemistry in southwrstern United States // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V.59. P. 2919–2940.

Harnois L. The CIW index: a new chemical index of weathering //Sed. Geol. 1988. V. 55. №3-4. P. 319-322.

Nesbitt H.W., Young G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature 299 (5885), 715–717.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ КЛИМАТА В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОЗЕРА НИЖНЕЕ МУЛЬТИНСКОЕ (ПО ДАННЫМ СКАНИРУЮЩЕГО МИКРО-РФА НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ)

# Новиков В.С.<sup>1</sup>, Дарьин А.В.<sup>1</sup>, Бабич В.В.<sup>1</sup>, Маркович Т.И.<sup>1</sup>, Ракшун Я.В.<sup>2</sup>, Дарьин Ф.А.<sup>2, 3</sup>, Карачурина С.Е.<sup>4</sup>, Рудая Н.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия <sup>2</sup>Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия <sup>3</sup>ЦКП СКИФ ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия <sup>4</sup>Институт археологии и этнографии СО РАН, Новосибирск, Россия

Горные озера часто расположены в труднодоступных местах или на охраняемых природных территориях, что исключает (или значительно уменьшает) антропо- и техногенное влияние на формирование и химический состав донных осадков. Донные отложения в отдаленных горных озерах архивируют региональные и глобальные изменения окружающей среды, в том числе связанные с изменением климата (Moser K.A et al., 2019).

Для пресных высокогорных озер Алтайского региона основными источниками материала донных отложений являются терригенный снос и органика аллохтонного и автохтонного происхождения. Изменения температуры воздуха и количества атмосферных выпадений модулируют элементный состав донных осадков, определяемый соотношением поступающего терригенного и органического материала (Дарьин и др., 2021).

Мировое развитие РФА-сканеров, дающих новую геохимическую информацию на микроуровне, обеспечило стандартный аналитический метод для быстрой оценки элементных, плотностных и текстурных вариаций донных отложений и других материалов с различными приложениями в исследовании природных процессов (Croudace et al., 2019). Для построения климатических реконструкций высокого временного разрешения нами рентгенофлуоресцентного использован сканирующего микроанализа метод с синхротронным излучением (µРФА-СИ), возбуждением позволяющий получать непрерывные ряды элементного состава по глубине керна с годовым временным разрешением (Дарьин и др., 2013).





Озеро Нижнее Мультинское находится в Центральной Алтайской физикогеографической провинции, на северо-западном окончании Катунского хребта, в 7-10 км к северо-западу от высоты 3145., в верхней части долины р. Мульта (правый приток р. Катунь). Отбор кернов осуществлялся в июне 2020 году из самой глубокой точки озера (50.01061<sup>0</sup> N, 085.83132<sup>0</sup> E) Нижнее Мультинское (22 м) с использованием ударного пробоотборника "Uwitec Piston corer". Сохранность верхушек керна, необходимых для датировок и калибровки по метеоданным, особо контролировалась во время отбора и транспортировки в г. Новосибирск.

Распределение активности изотопов Cs-137 и Pb-210 по глубине верхнего интервала керна (0–100 мм) получено с использованием полупроводниковой низкофоновой гаммаспектрометрии. Данные использованы для построения возрастной модели. Сканирующий микроанализ проводился в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения на экспериментальной станции «Элементный анализ» по аттестованной методике (Дарьин и др., 2013).

Из всей совокупности аналитических данных, полученных сканирующим микро-РФА для характеристики элементного состава донного осадка, был выбран следующий набор параметров: отношения Br/Rb, Rb/Sr и рентгеновская плотность образца, как отношение упруго-/неупруго рассеянного на образце излучения (Coh/Incoh). Br/Rb – индикатор органики (развитие алохтонной и автохтонной органики с температурой). Rb/Sr – индикатор размера (гранулометрия – связь с паводками). Со/Inc – плотность осадка (соотношение терригенного сноса и органической компоненты).



**Рисунок.** Средняя 3-летняя температура по инструментальным данным метеостанции Усть-Кокса (сплошная толстая линия) и её реконструкция по химическому составу донных отложений (пунктирная толстая линия) с указанием 95 % доверительного интервала (тонкие пунктирные линии).

Методом множественной регрессии была рассчитана трансферная функция, отражающая зависимость элементного состава донных осадков от годовых температур региона. В качестве исходных метеоданных были использованы инструментальные наблюдения 1940–2016 гг. на метеостанции Усть-Кокса, расположенной в 33 км к C3 от объекта исследования (http://www.meteo.ru/climate/temp.php). Критерием оптимальности получаемой трансферной функции служили коэффициент корреляции и 95% погрешность между инструментальным температурным рядом и его реконструкцией (рис.).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ №20-17-00110 и РФФИ №19-05-50046 (проведение микро-РФА).





### Литература:

Croudace I.W., Löwemark L., Tjallingii R., Zolitschka B. Current perspectives on the capabilities of high resolution XRF core scanners // Quaternary International. 2019. V. 514. № 30. P. 5-15. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.04.002.

Moser K.A., Baron J.S., Brahney J., Oleksy I.A., Saros J.E., Hundey E.J., Sadro S., Kopáček J., Sommaruga R., Kainz M.J., Strecker A.L., Chandra S., Walters D.M., Preston D.L., Michelutti N., Lepori F., Spaulding S.A., Christianson K.R., Melack J.M., Smol J.P. Mountain lakes: Eyes on global environmental change // Global and Planetary Change. 2019. V. 178. P. 77–95. https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.04.001.

Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В. Сканирующий рентгеноспектральный микроанализ образцов донных осадков с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 204.

Дарьин А.В., Ракшун Я.В. Методика выполнения измерений при определении элементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2013. Т. 2. № 51. С. 112–118.

Дарьин А.В., Чу Г., Сан Ц., Бабич В.В., Калугин И.А., Маркович Т.И., Новиков В.С., Максимов М.А., Дарьин Ф.А., Сороколетов Д.С., Ракшун Я.В., Гогин А.А., Сенин Р.А. Количественная реконструкция годовых температур воздуха алтайского региона за последние 1400 лет по данным аналитической микростратиграфии ленточных глин оз. Кучерлинское // Известия Российской академии наук. Серия географическая. 2021. Т. 85. № 1. С. 97–108. DOI: 10.31857/S2587556621010039.

## ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ НА ПРИМЕРЕ ГАЗОГИДРАТА МЕТАНА

### Нургатин Р.И., Бычинский В.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, РФ, dir@igc.irk.ru

Разнообразие обстановок, в которых были обнаружены газогидраты (от комет в глубоком космосе до антропогенных объектов, таких как газовые скважины и газопроводы) позволяет предполагать различие в механизмах образования и сохранения газогидратов. В связи с этим, необходимо выработать метод определения характеристик газовых гидратов, который будет независим от процесса и условий образования с одной стороны и который при этом будет позволять осуществлять расчет характеристик для любых вариаций состава газа в газогидратах.

*Термодинамические свойства* (энтальпия, свободная энергия, энтропия и т. д.) газогидратов экспериментально исследуются в системах, в которых в определённых Р, Т-условиях возможно существование льда (Wei at al., 2019). В экспериментальных исследованиях обычно используют природный газ, содержащий наряду с метаном около 5 % этана и 3 % пропана. В незначительных количествах возможно присутствие других компонентов, таких как различные углеводороды, CO<sub>2</sub> и азот.

При измерении теплоёмкости низкотемпературными калориметрическими методами наблюдается высокую погрешность, так как в экспериментальных работах обычно не учитывались процессы адсорбции и десорбции, протекающие при образовании и таянии льда. Более того, термодинамические параметры, приведённые различными авторами, имеют существенные отличия, поскольку образование газогидратов – метастабильный процесс, на который большое влияние оказывают как состав газов, так и водного раствора, используемых в экспериментальных исследованиях. Следует особо отметить, что в опубликованной литературе не приводятся значения изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) образования из элементов в стандартном состоянии. Обычно





приводится энтальпия диссоциации и теплоёмкость, однако, этих данных недостаточно для расчёта равновесного образования газогидратов методами минимизации свободной энергии (Власов и др., 2016).

С целью решения этой задачи выполнен расчёт термодинамических свойств газогидрата метана полуэмпирическими методами, хорошо зарекомендовавшими себя при подготовке и согласовании термодинамических свойств для геохимических баз данных.

Зависимость теплоёмкости от температуры на основании экспериментальных данных представлена в работе (Handa, 1986) на интервале 85...270 К.

Ниже приводятся соотношения, использованные для описания термодинамических свойств исходных компонентов (воды в разных агрегатных состояниях и метана), расчёта термодинамических функций газогидрата CH<sub>4</sub>\*(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> и конструирования формуляра его термодинамических свойств.

Теплоёмкость из данных (Handa, 1986) аппроксимирована уравнением Карпова:

$$C_{p}^{\circ}(T) = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^{5} \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^{2} + e \cdot 10^{7} \cdot T^{-3} + f \cdot 10^{-9} \cdot T^{3} + a \cdot 10 \cdot T^{-0.5} + h \cdot 10^{3} \cdot T^{-1} + i \cdot \ln T$$
[1]

Зависимость энтропии от температуры описывается уравнением

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}(T_c) + \int_{T_c}^{T} \frac{C_p^{\circ}(T')}{T'} dT',$$
[2]

где  $T_c$  - отсчётная температура (298,15 К);  $\tilde{C}_{p}^{\circ}(T)$  - функция теплоёмкости в интервале температур от  $T_c$  до Т.

Приращение энтальпии и свободной энергии находится по соотношениям:

$$h^{\circ}(T) = \Delta_{f} H^{\circ}(T_{c}) + (H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_{c}));$$
<sup>[3]</sup>

$$g^{\circ}(T) = \Delta_f G^{\circ}(T_c) + \left(G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_c)\right),$$
<sup>[4]</sup>

где  $(H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_c))$  и  $(G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_c))$  - истинные приращения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала в интервале температур от  $T_c$  до T;  $\Delta_f H^{\circ}(T)$  и  $\Delta_f G^{\circ}(T)$  - энтальпия и свободная энергия образования из элементов.

Функции [3] и [4] удобны для термодинамических расчётов, так как для их вычисления не нужно привлекать термодинамические функции простых веществ, из которых состоит химическое соединение. С использованием функции теплоёмкости от температуры, наиболее доступной из термодинамических свойств веществ, функции энтальпии и приведённого потенциала Гиббса принимают вид (Бычинский и др., 2011):

$$h^{\circ}(T) = \Delta_f H^{\circ}(T_c) + \int_{T_c} C_p^{\circ}(T) dT,$$
<sup>[5]</sup>

$$g^{\circ}(T) = \Delta_{f}G^{\circ}(T_{c}) - S^{\circ}(T_{c}) \cdot (T - T_{c}) - \int_{T_{c}}^{T} dT \int_{T_{c}}^{T} \frac{C_{p}^{\circ}(T)}{T} dT.$$
 [6]

конструирование Расчёт термодинамических функций u формуляра термодинамических свойств газогидрата  $CH_4*(H_2O)_6.$ Для вычисления термодинамических функций был применен аддитивный метод, который успешно используется для расчёта термодинамических свойств индивидуальных веществ, гомологических рядов неорганических веществ (в том числе промежуточных соединений), а также для расчёта физико-химических свойств органических соединений (Гарист, 2006). Поскольку в аддитивных методах применяются более доступные, чем в сравнительных, параметры веществ, эти методы более удобны для согласования термодинамических свойств веществ и расчёта неизвестных на основе согласованных.





По итогам расчета были получены следующие отсчётные величины термодинамических потенциалов:

 $S^{\circ}$  (CH<sub>4</sub>\*(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>; 298,15 K) = 455,7096 Дж\*К<sup>-1</sup>\*моль<sup>-1</sup>;

 $\Delta_f G^{\circ}$  (CH<sub>4</sub>\*(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>; 298,15 K) = - 1 470 018 Дж\*моль<sup>-1</sup>;

 $\Delta_{\rm f}$ H° (CH<sub>4</sub>\*(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>; 298,15 K) = - 1 831 056 Дж\*моль<sup>-1</sup>.

Расчётные величины приращения изобарно-изотермического потенциала газогидрата CH<sub>4</sub>\*(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> в диапазоне температур 85–298,15 К увеличиваются от 1 395 703 до 1 470 018 Дж\*моль<sup>-1</sup>.

Аналогичным образом возможно получение термодинамических потенциалов газогидратов этана, азота, аргона, сероводорода, кислорода, углекислого газа и уравнения теплоёмкости, способных описывать изменения термодинамических свойств газогидратов в интервале температур от 80 до 300 К, что также позволяет осуществлять расчет термодинамических свойств многофазных гидратсодержащих систем в области низких температур (до 100 К) и высоких давлений.

#### Литература:

Handa P. Composition dependence of thermodynamic properties of xenon hydrate // J. Phys. Chem. 1986. № 90. P. 5497–5498.

Wei Ke, Thor M. Svartaas, Daoyi Chen. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2019. №61, P. 169–196.

Бычинский В.А., Пшенникова Н.А., Ржечицкий А.Э. Термодинамические свойства и закономерности образования газовых гидратов в условиях донных отложений оз. Байкал // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2011. №5. С. 54–59.

Власов В.А., Нестеров А.Н. Механизмы диссоциации газовых гидратов в области отрицательных температур // Материалы Пятой конференции геокриологов России. 2016. Т. 3. С. 147–150.

Гарист И.В. Аддитивная оценка термодинамических свойств триеновых углеводородов в широком интервале температур // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. №6. С. 979–984.

## СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ НЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ УЛЬТРАМАФИТОВ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ БАЙКАЛЬСКОГО ВЫСТУПА СИБИРСКОГО КРАТОНА

### Охремчук Е.Е., Колотилина Т.Б., Мехоношин А.С.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, e.pikiner@igc.irk.ru

В юго-западной части Байкальского выступа Сибирского кратона неопротерозойские ультраосновные интрузии образуют четыре ареала распространения: Морянский, Уланханский, Зундукский и Онгурёнский. Ультраосновные тела секут породы метаморфического комплекса сарминской серии и палеопротерозойские гранитоиды приморского комплекса. Судя по текстурно-структурным особенностям, массивы Зундукского и Онгурёнского участков кристаллизовались на бо́льших глубинах, чем массивы Морянского и Уланханского. Породы в различной степени преобразованы в результате автометаморфиза, при этом наименее измененными являются верлиты массива Онгурёны. Нами были получены новые данные по составу рудной минерализации в массивах Морянского и Онгуренского участков, дополняющие представленные ранее сведения о составе сульфидов и минералов платиновой группы (Толстых и др., 2018).

Сульфидные руды во всех массивах редко вкрапленные и представлены как отдельными зернами, так и агрегатами моносульфидов железа, пентландита, халькопирита, борнита, кубанита и некоторых редких сульфидных минералов. Моносульфиды железа по составу отвечают троилиту. В пентландите величина отношения Ni/(Ni+Fe) варьирует в





диапазоне 38–60 ат. %, в его составе всегда присутствует Со, при этом в массивах Морянского участка его количество составляет 0,78–2,6 мас. %, а в массивах Онгурёнского – достигает 9 мас. %. В отдельных зёрнах пентландита обнаружены включения никелистого путаронита и редкого минерала шадлунита – (Pb,Cd)(Fe,Cu)<sub>8</sub>S<sub>8</sub>, который ранее был найден только в сульфидных рудах Норильских месторождений (Евстигнеева и др., 1973). По пентландиту часто развивается хизлевудит и аваруит. В составе халькопирита содержание Ni достигает 1,5 мас. %. Кубанит – не содержит примесных элементов. В халькопирит-пентландитовом агрегате обнаружен сфалерит с содержанием Сd до 10 мас. % и Seсодержащий галенит. Кроме того, сульфиды свинца представлены его соединением с никелем – минералом шандитом (Pb<sub>2</sub>Ni<sub>2.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>S<sub>2</sub>), который почти всегда образует сростки с магнетитом.

Таким образом, сульфидные ассоциации из вкрапленных руд неопротерозойских ультрамафитов юго-западной части Байкальского выступа Сибирского кратона во многом схожи с таковыми из других одновозрастных ультраосновных интрузий юга Сибири, однако в них присутствуют такие необычные для главных рудообразующих минералов элементы, как свинец и кадмий, что характерно для рудномагматических систем, связанных с внутриплитным магматизмом.

Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в части проведения НИР по теме № 0284-2021-0006.

#### Литература:

Толстых Н.Д., Подлипский М.Ю., Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Поляков Г.В. Массивы Улан-Хан и Зундук (Западное Прибайкалье) как часть Восточно-Сибирской металлогенической провинции // Петрология магматических и метаморфических комплексов. Томск. 2018. С. 363–371.

Евстигнеева Т.Л., Генкин А.Д., Тронева Н.В., Филимонова А.А., Цепин А.И. Шадлунит - новый сульфид меди, железа, свинца, марганца и кадмия из медно-никелевых руд. // Записки ВМО. 1973. Ч. 102. вып. 1. С 63–74.

Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н., Зайцев В.А., Кононкова Н.Н., Асавин А.М. Сульфидные ассоциации карбонатитов и фоскоритов Гулинского массива (Полярна Сибирь) и и х перспективность на благородные металлы // Геохимия. 2019. Т. 64. № 11. С. 1111–1132.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗ. ХИКУШКА МЕТОДОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

## Ощепкова А.В.<sup>1, 2</sup>, Безрукова Е.В.<sup>1</sup>, Бычинский В.А.<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия <sup>2</sup>Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия, oshepkova-anasta@mail.ru

Исследования минерального состава озерных осадков помогают реконструировать геологические и климатические условия природной среды в прошлом. Установить качественное и количественное соотношение содержание минералов в осадках можно методом физико-химического моделирования (ФХМ). Ранее разработан и опробован метод расчета минерального состава озерных отложений по химическому (Кузьмин и др., 2014, Смелый и др., 2019 и др.). Применение ФХМ к различным типам озерных отложений позволяет подтвердить его эффективность. В настоящей работе рассмотрены результаты ФХМ осадков горного озера Хикушка.

Озеро Хикушка является каровым озером, расположенным в Жом-Болокском вулканическом районе в Восточном Саяне (Щетников и др., 2016). Из центральной части озера поднят керн длиной 124 см. Полученные донные отложения датированы, проведен комплекс исследований для установления химического, минерального состава, изучена биогенная составляющая осадков (Солотчин и др., 2021, Безрукова и др., 2022).





Применение ФХМ позволит проследить изменения в минеральном составе осадков, вызванных сменой климатических условий.

Моделирование проведено с использованием программного комплекса «Селектор» (Чудненко, 2010). Всего в расчет включены данные анализов химического состава 122 проб. Исходный химический состав пересчитан на 100 % без учета оксида марганца, для которого не предполагается отдельной минеральной фазы. Оксиды титана и фосфора присутствуют в расчете; предполагается, что они элементы входят в состав сфена и апатита, определяя их количество.

Глинистые минералы со сложной стехиометрией и изоморфными замещениями описываются при помощи модели твердых растворов, включающей список миналов разного состава. Методика расчета и особенности подбора вероятных минеральных фаз описаны в (Кузьмин и др., 2014, Ощепкова и др., 2015).

Вероятными минеральными фазами в модели являются породообразующие минералы: кварц, плагиоклазы, калиевые полевые шпаты, оксиды и гидрооксиды железа, пироксены, оливины, слюды, гидрослюды, монтмориллониты, хлориты. Добавлена фаза водного раствора. В смоделированном составе осадков содержится 12–15 % водного раствора – это влажность осадков. Результаты ФХМ минерального состава представлены на рисунке.



**Рисунок.** Распределение минеральных компонентов в осадках оз. Хикушка по данным ФХМ (в весовых процентах).

Рассчитанный минеральный состав отложений достаточно однородный. Донные отложения состоят из кварца, полевого шпата (альбит), магниевого хлорита, гидрослюд (мусковит), пироксенов и амфиболов, в незначительном количестве присутствуют апатит и сфен. В пироксенах и амфиболах преобладает кальциевый и кальциево-магниевый минал.

распределении минералов по разрезу хорошо В видна смена условий осадконакопления на границе 88 см от основания керна. Нижняя часть осадков в керне 124-88 см) из озера Хикушка сформировалась в позднем плейстоцене (возрастной интервал 13800–11700 л.н.). Озеро было покрыто льдом большую часть года, а в теплый сезон вода в озере, вероятно, была насыщена мелкодисперсной минеральной взвесью (Солотчин и др., 2021, Безрукова и др., 2022). В смоделированном составе отмечается повышенное содержание таких минералов, как альбит, амфиболы – компоненты грубозернистой фракции осадков.





Верхняя часть осадков накапливалась в голоцене, более теплом климатическом периоде. В интервале 88-0 см наблюдается повышение содержания слоистых силикатов гидрослюд и хлорита. Очевидно, что в более теплых климатических условиях усиливается химическое выветривание, разрушаются коренные породы с плагиоклазами, калиевыми полевыми шпатами, слюдами, амфиболами, и в озеро поступают гидрослюды, иллиты, хлориты, хлорит-смектиты. В смоделированном составе это выражается в увеличении содержания гидрослюд и хлоритов. При внимательном рассмотрении в минеральном составе озера Хикушка можно выделить несколько минеральных ассоциаций, соответствующих этапам потепления и похолодания в регионе. Эти интервалы согласуется с ранее полученными результатами (Солотчин и др., 2021). После завершения последнего оледенения (стадия 1) наступил более теплые климат современного межледниковья – голоцена. Начало голоцена, стадия 2 (интервал 88-62 см), соответствует началу потепления и, вероятно, изменению уровня озера (11700-10000 л.н.). После непродолжительного похолодания стадии 3 (62-33 см, 10000-6000 л.н.), новое потепление (33-18 см, 6000-3000 л.н.) привело к повышению количества хлоритов и гидрослюд. В верхней части разреза (18-0 см, от 3000 лет до настоящего времени) смоделировано новое понижение содержания кварца и гидрослюд в осадках. Установлено, что этот этап характеризовался менее благоприятными климатическими условиями, чем ранее. В это время проявилась вулканическая активность (Shchetnikov et al., 2019).

Результаты моделирования минерального состава сопоставлены с данными, полученными методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии (Солотчин и др., 2021). Разные подходы и форма представления результатов не позволяют провести простое сравнение содержаний, но в целом составы совпадают по соотношению и фазам основных минералов. Результаты математического моделирования рентгеновских дифракционных спектров, показали, что глинистая фракция содержит слоистые алюмосиликаты: хлорит, иллит, иллит-смектит, хлорит-смектит, мусковит, вермикулит и каолинит. В результате ФХМ не обнаружено такого разнообразия минералов, что объясняется близостью их химических составов, и в решении фаза гидрослюд объединяет такие минералы, как мусковит, гидромусковит, иллит, иллит-смектит; а хлориты интерпретируются вместе с хлорит-смектитом. Таким образом, комплексное применение физико-химического моделирования и детального минералогического исследования выгодно дополняют друг друга и позволяют получить наиболее достоверные результаты реконструкции палеоклиматических условий.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ: Грант № 20-55-44002-Монг\_а

### Литература:

Безрукова Е. В., Кулагина Н. В., Решетова С. А., Щетников А. А., Крайнов М. А., Филинов И. А. Природная среда Окинского плато (горы Восточного Саяна) в позднем ледниковье и голоцене: пример палинологической летописи из отложений озера Хикушка // Геоморфология, 2022. Т. 53. № 3. С. 61–73.

Кузьмин М.И., Бычинский В.А., Кербер Е.В., Ощепкова А.В., Горегляд А.В., Иванов Е.В. Химический состав осадков глубоководных байкальских скважин как основа реконструкции изменений палеоклимата и окружающей среды // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. №1. С. 3–22.

Ощепкова А.В., Кузьмин М.И., Бычинский В.А., Солотчина Э.П., Чудненко К.В. Модели твердых растворов для расчета минерального состава донных осадков озера Байкал: новый подход к палеоклиматическим реконструкциям // Доклады Академии наук. 2015. Т. 461. №4. С. 447–450.

Смелый Р.В., Канева Е.В., Ощепкова А.В., Бычинский В.А., Айсуева Т.С., Щетников А.А., Пашкова Г.В., Якимов И.С., Финкельштейн А.Л. Определение минерального состава озерных донных отложений методами рентгеновской дифракции и физико-химического моделирования // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2019. Т. 12. № 3. С. 382–394.

Солотчин П. А., Кузьмин М.И., Солотчина Э. П., Безрукова Е. В., Страховенко В. Д., Щетников А. А., Жданова А. Н. Позднечетвертичное осадконакопление в высокогорном озере





Хикушка (Восточный Саян): роль климатического и вулканического факторов // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле, 2021, Т. 501, № 1, стр. 49–56

Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения // Новосибирск : Изд-во «Гео», 2010. 287 с.

Щетников А.А., Безрукова Е.В., Филинов И.А., Иванов Е.В., Кербер Е.В. Озерный морфолитогенез в Долине Вулканов (Восточный Саян) // География и природные ресурсы. 2016. № 3. С. 37–48

Shchetnikov, A. A., Bezrukova, E. V. & Krivonogov, S. K. 2019: Late Glacial to Holocene volcanism of Jom-Bolok Valley (East Sayan Mountains, Siberia) recorded by microtephra layers of the Lake Kaskadnoe-1 sediments. Journal of Asian Earth Sciences 173, 291–303.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛАНКТОНА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ БРАТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

## Пастухов М.В., Полетаева В.И.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, mpast@igc.irk.ru

Фито- и зоопланктон, имеющие биомассу в десятки и сотни раз превышающую биомассу других гидробионтов, являются ключевыми звеньями в трофической передаче химических элементов, определяя, в значительной степени, уровни накопления микроэлементов других компонентах экосистемы. Планктонные организмы в течение своей жизни способны аккумулировать элементы до концентраций, на несколько порядков превышающих их содержание в воде, что позволяет использовать планктон в качестве индикатора изменений гидрохимического состава вод. В связи с этим, для оценки экологического состояния экосистемы Братского водохранилищ (БВ), проведены исследования распределения и уровней биоаккумуляции 12 потенциально токсичных элементов (Al, V, Mn, Fe, Zn, Cu, Cd, Pb, As, Se, U и Hg) в системе «вода – фитопланктон – зоопланктон».

Отбор проб воды и планктона осуществлялся на 16 станциях БВ. Определение в воде и планктоне концентраций Al, V, Mn, Fe, Zn, Cu, Cd, Pb, As, Se, U выполнено на массспектрометре ELEMENT-2 (Thermo Finnigan), Hg – методом AAA на ртутном анализаторе PA-915+ в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Для проведения сравнительного анализа в качестве условно фоновых значений выбраны средние концентрации исследуемых микроэлементов в фито- и зоопланктоне оз. Байкал.

Исследования концентраций микроэлементов в фито- и зоопланктоне БВ позволили определить пространственную динамику, выявить существенные отличия и особенности накопления этих элементов в гидробионтах первого и второго трофических уровней. Повышенными концентрациями Al, V, Mn, Fe, V, Cu, Pb, As, U и Hg в планктоне резко выделяется верхний речной участок БВ. Это зона испытывает наибольшую техногенную нагрузку на экосистему водохранилища, связанную с работой предприятий г. Усолье-Сибирское. Влияние антропогенной эмиссии микроэлементов на химический состав вод БВ прослеживается на расстояние около 90 км вниз по течению от источника загрязнения. Источником увеличения концентраций Zn, As, U в воде БВ сточные воды ТЭЦ-11, основным топливом которой является бурый уголь Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна, обогащенный большим количеством элементов-примесей, в том числе Cr, Zn, As, Cs, U.

Отдельно следует выделить крупномасштабное ртутное загрязнение БВ, возникшее вследствие работы цеха ртутного электролиза на предприятии «Усольехимпром». Загрязнение Нд БВ является одной из наиболее значительных экологических проблем Прибайкалья. Суммарное поступление техногенной ртути в БВ превышает 88 т, из которых три четверти аккумулировано донными отложениями верхней части Братского





водохранилища (Коваль и др., 2008). После прекращения работы цеха ртутного электролиза в 1998 г. основными источниками поступления Hg в водную среду БВ становятся донные отложения, поверхностный сток и сточные воды с Усольской промышленной зоны (Pastukhov et al., 2019; Poletaeva et al., 2021). Результаты проведенных исследований по аккумуляции микроэлементов фито- и зоопланктоне БВ показывают, что уровень накопления Не достигает наибольших значений на станциях отбора проб приближенных к Усольской промзоне. Это связано, как с поступлением Нд со сточными водами, так и вторичным загрязнением водной среды от донных осадков, имеющих на этом участке БВ наибольшие концентрации этого элемента. По мере удаления вниз по течению от техногенно нагруженной зоны БВ, концентрации Нg в планктоне несколько снижаются, но остаются многократно выше фоновых значений. Зоопланктон значительно сильнее аккумулирует Hg по сравнению с фитопланктоном. В отличие от большинства других элементов Hg способна образовывать крайне токсичные органические метилированные формы, обладающие очень высокой мобильностью и биодоступностью. Высокая ассимиляция метилртути в организмах гидробионтов и очень медленные скорости ее высвобождения из тканей животных предопределяют повышение концентраций этого токсиканта при передаче по пищевой цепи.

Обращает внимание симбатное накопление группы элементов Al, Fe, Mn, V, Pb и As в фитопланктоне зоны наибольшего техногенного воздействия БВ. Аномально высокие по отношению к средним значениям концентрации этих элементов в фитопланктоне данного участка водоема, указывают на их антропогенное происхождение из Усольской промышленной зоны. Это также подтверждается исследованиями химического состава сточных вод, поступающих в БВ от этого источника загрязнения, в которых обнаружены высокие концентрации данных элементов (Poletaeva et al., 2021). Дополнительным источником поступления As в планктонные организмы этого участка БВ может служить поверхностный сток с промышленной территории г. Свирск, где почвогрунты содержат аномально высокие концентрации этого элемента в результате работы Ангарского мышьякового завода. Следует отметить низкие концентрации Zn в планктоне техногенной зоны БВ. На этом участке водохранилища, в отличие от других станций отбора проб, фитопланктон аккумулирует более высокие концентрации цинка, чем зоопланктон. Это показывает, что, несмотря на высокие общие концентрации Zn обнаруженные в сточных водах Усольской промзоны, вероятно этот элемент поступает в БВ от техногенного источника в формах с низкой биодоступностью и, как следствие, происходит его биодилюция при передаче по пищевой цепи. Подобное распределение концентраций в планктоне техногенной зоны БВ наблюдается у Cd и Se, что также, вероятно, связано со слабой мобильностью и биодоступностью форм этих элементов, приносимых в БВ сточными водами. Обратная закономерность наблюдается в аккумуляции планктоном U – зоне воздействия Усольской промзоны на БВ он интенсивнее накаливается В зоопланктоном, что указывает на высокую биодоступность его форм. В Балаганском расширении, расположенном ниже по течению от техногенной зоны БВ, концентрации большинства рассматриваемых микроэлементов резко снижаются. Главным образом, это связано с миграционными особенностями элементов. Большая часть растворенных форм элементов техногенного генезиса, попадая в воды БВ, сорбируется на взвешенном веществе и мигрирует вниз по течению водоема. Перед Балаганским расширением происходит резкое снижение скорости течения и возрастания глубин – это основная зона седиментации БВ. Здесь основная часть взвешенных веществ выводится из водной толщи в донные отложения, благодаря чему, с одной стороны, снижаются миграционные пути элементов техногенного происхождения в БВ, с другой – создаются зоны максимального осадконакопления и повышенного вторичного загрязнения водной среды. Концентрации Se, в отличие от других элементов в зоопланктоне Балаганского расширения повышаются, что вероятно указывает на его природное поступление и высокую биоаккумуляционную 81





способность при продвижении по пищевым цепям. В планктоне Балаганского расширения БВ на некоторых станциях наблюдается более высокое накопление Pb и As в зоопланктоне, в то время как эти элементы в водоемах слабо мобильны и имеют низкий уровень биодоступности. Такое необычное явление для пресноводных экосистем Сибири, вероятно, объясняется не геохимическими, а биологическими факторами. Это, с большой долей вероятности, связано со значительным увеличением численности и биомассы фитопланктона в Балаганском расширении, по сравнению с техногенной зоной БВ. То есть, при возрастании количественных показателей фитопланктона растворенные в воде микроэлементы распределяется на большее количество планктонных водорослей, каждая из которых в итоге извлекает из водной среды ее меньшее количество элементов. На нижнем участке Балаганского расширения и начале средней части БВ у многих исследуемых элементов происходит увеличение концентраций в фито- или зоопланктоне. На усиление аккумуляции Pb, As и Cd планктоном в этом районе могут как антропогенные, так и природные факторы. К антропогенным факторам следует отнести воздействие крупных населенных пунктов (Балаганск, Усть-Уда и Заславск) расположенных непосредственно на берегу водохранилища (бытовое загрязнение), паромную переправу из пос. Балаганск на противоположный берег БВ (продукты сгорания топлива), а также инсектициды, содержащие Pb, Hg, As и Cd, ранее используемые на сельскохозяйственных территориях, прилегающих к БВ. К природным факторам – абразию берегов, активно происходящую на этом участке водоема, и изменение гидрологических и ландшафтных условий при переходе от расширения к сужению БВ. С природными факторами вероятно больше связаны элементы основного состава Al, Fe и V, концентрации которых также несколько повышаются на данном участке водохранилища.

Отметим, что способность к концентрированию является важным фактором в планктонном переносе микроэлементов и выведении их из воды в донный осадок. Исследования химического состава фито- и зоопланктона, принадлежащих к различным трофическим уровням, могут дать наиболее объективную биогеохимическую оценку водных экосистем, что часто затруднительно сделать по точечным исследованиям воды и донных отложений. Фитопланктон, первичное звено пелагических пищевых цепей, аккумулирующий химические элементы только из воды, играет наиболее важную роль в выведении их из водной среды и служит отправной точкой передачи элементов на более высокие трофические уровни. Для определения степени накопления микроэлементов планктоном и оценки возможности его использования для контроля загрязнения водохранилищ рассчитаны индексы фактра биоаккумуляции (BAF), выражающие отношение концентрации определенного химического элемента планктоне к его содержанию в воде по формуле (Monferrán et al., 2016):

$$BAF = \frac{C_{ss}}{C_w},$$

где, Css – концентрация элемента в организме в установившемся состоянии (мкг/г, сухого веса), Cw – концентрация этого элемента в воде (мкг/мл).

Фито- и зоопланктон БВ в различной степени концентрирует микроэлементы отношению к водной среде. Значения ВАF для фитопланктона изменялись от  $1,6 \times 10^3$  для U до  $2,6 \times 10^5$  для Al. В БВ фитопланктон больше, чем зоопланктон, накапливает As, V, Pb, Fe и Al. Зоопланктон при трофическом переносе преимущественно аккумулирует элементы, обладающие высокой мобильностью и биодоступностью в водных экосистемах (Hg, Mn, Zn, Se, Cd, Cu). Порядок значений ВАF микроэлементов для зоопланктона изменяется в пределах от  $1,8 \times 10^3$  для U до  $4,9 \times 10^5$  для Hg в БВ.

Для расчета загрязнения фито- и зоопланктона БВ применен однофакторный индекс (CF), рассчитываемый для отдельного элемента в каждой пробе (Håkanson 1980):

$$CF = \frac{C_i}{C_0},$$





где  $C_i$  – тестируемая концентрация элемента в фито- и зоопланктоне,  $C_0$  – концентрация элемента в фито- и зоопланктоне фонового объекта (оз. Байкал). CF подразделяется на категории: CF < 1 определяет отсутствие загрязнения,  $1 \le CF \le 3$  – умеренное загрязнение,

 $3 \le CF \le 6$  – значительное загрязнение,  $6 \ge CF$  – очень высокое загрязнение.

СF фито- и зоопланктона рассчитывался отдельно для зоны находящейся под небольшим техногенным воздействием и остальных станций, менее подверженных техногенному воздействию. По CF установлено, что фито- и зоопланктон техногенной зоны БВ имеет сильное загрязнение Hg, V, Fe, Al, Mn (рис A, Б).



Рисунок. Однофакторный индекс загрязнения (CF) фито- и зоопланктон Братского водохранилища.

А – фитопланктон; Б – зоопланктон. 1 – верхний речной участок БВ наиболее подверженный техногенному воздействию; 2 – Балаганское расширение БВ

Фитопланктон этой зоны БВ умеренно загрязнен As, Pb, Cu, а зоопланктон – As, Pb, Cd, Cu. В техногенной зоне БВ фитопланктон не загрязнен (CF <1) Cd, Se, Zn и U, зоопланктон – Se, Zn и U. На станциях БВ, расположенных ниже по течению от техногенной зоны фитопланктон имеет сильное загрязнение Hg и Mn, значительное загрязнение – V, Fe, Al и умеренное загрязнение As. В этом районе БВ фитопланктон не загрязнен Pb, Cd, Cu, Se, Zn, и U. Зоопланктон этой части БВ сильно загрязнен Hg, умеренно загрязнен – V, Fe, Al, As, Cd, не загрязнен Mn, Pb, Cu, Se, Zn и U. Таким образом, исследования CF фито- и зоопланктона на разных участках БВ, показали сильное загрязнение этого водоема по ряду элементов – Hg, V, Fe, Al, Mn. Значения CF зоопланктона по всем рассматриваемым микроэлементам техногенной зоны БВ были значительно выше, чем для других мониторинговых станциях водохранилища. В распределении CF фитопланктона наблюдается аналогичная картина, указывающая на сильное загрязнение техногенной зоны БВ.

Таким образом, установлено, что фитопланктон по сравнению с зоопланктоном имеет более высокие уровни аккумуляции слабо мобильных элементов (Al, Fe, V, As, Pb) в результате их сорбции из водной среды, напротив, зоопланктон при трофической передаче интенсивно накапливает микроэлементы, обладающие высокой мобильностью и биодоступностью – Hg, Mn, Cu, Cd и Zn. Полученные результаты показывают, что фито- и зоопланктон способные многократно концентрировать микроэлементы из окружающей среды, являются объективными биогеохимическими индикаторами экологического состояния водоемов и могут применяться как инструмент для интегральной оценки загрязнения водной среды при экологическом мониторинге.

Работа выполнена при поддержке крупного научного проекта от Минобрнауки РФ № 075-15-2020-787 "Основы, методы и технологии цифрового мониторинга и прогнозирования экологической ситуации на Байкальской природной территории".





### Литература:

Коваль П.В., Пастухов М.В., Бутаков Е.В., Азовский М.Г., Удодов Ю.Н. Ртуть в экосистеме Братского водохранилища и экологические последствия ртутного загрязнения // Бюллетень МОИП, Отд. биол. 2008. Т. 113. Вып. 4. С. 80–87.

Hakanson L. Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control – A Sedimentological Approach // Water Research. 1980. V 14. I. 8. P. 975–1001.

Monferrán M.V., Garnero P., De Los Angeles Bistoni M., Anbar A.A., Gordon G.W., Wunderlin D.A. From water to edible fish. Transfer of metals and metalloidsin the San Roque Reservoir (Córdoba, Argentina) // Ecological Indicators. 2016. V. 63. P. 48–60.

Pastukhov M.V., Poletaeva V.I., Tirskikh E.N. Long-term dynamics of mercury pollution of the Bratsk reservoir bottom sediments, Baikal region, Russia // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2019. V. 321: 012041.

Poletaeva V.I., Pastukhov M.V., Tirskikh E.N. Dynamics of Trace Element Composition of Bratsk Reservoir Water in Different Periods of Anthropogenic Impact (Baikal Region, Russia) // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 2021. V. 80. I. 3. P. 531–545.

## ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ БЕРЕГОВОЙ ЗОНЫ ЗАЛИВА БАЯН-ШУНГЕН ОСТРОВА ОЛЬХОН ОЗЕРА БАЙКАЛ

## Пеллинен В.А.<sup>1</sup>, Черкашина Т.Ю.<sup>1</sup>, Густайтис М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, vadim.a.pellinen@ya.ru <sup>2</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия gustaitis@igm.nsc.ru

Районом исследования данной работы является водосборный бассейн Баян-Шунгенской губы, острова Ольхон, входящий в состав полигона «Приольхонье» для ежегодного мониторинга активности экзогенных геологических процессов. В пределах водосборного бассейна находится сельскохозяйственное этого поле. которое использовалось в период 1935-2005 гг. Прибрежная часть данной территории испытывает антропогенное воздействие в результате возникновения несанкционированных кемпинговых стоянок. Эта территория осложнена гравитационными процессами разного типа, такими как оползни, обвалы, делювиальный снос и др. В геологическом отношении берег сложен глинистыми и суглинистыми грунтами с включениями щебня и линзами песка. Деформированные склоны имеют четко очерченные желобовидные цирки с уступами высотой до 1-2 м (2, 3).

Задачи исследования заключаются в следующем: (1) определение концентраций тяжелых металлов Hg, Cd, Pb и Cu, а также  $C_{opr.ofut}$  (общего органического углерода) в мелкозернистых фракциях (< 100 мкм) почв методами рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией (ВД РФА), атомной абсорбции (АА) и УФ-спектрофотометрии на оборудовании, закупленном на средства гранта № 075-15-2021-682; (2) оценка уровня загрязнения почв тяжелыми металлами при помощи геохимических индексов, таких как коэффициент загрязнения ( $C_f$ ), нормированный коэффициент обогащения (EF), индекс нагрузки загрязнения (PLI) и индекс геоаккумуляции ( $I_{geo}$ ); (3) анализ распределения Hg, Cd, Pb и Cu в полевой, оползневой и прибрежной зонах водосборного бассейна; (4) наблюдение за миграцией тяжелых металлов и С<sub>орг.общ</sub>. из зоны поля в прибрежную; (5) изучение вклада оползневых процессов в миграцию и накопление изученных металлов и С<sub>орг.общ</sub>. в прибрежной зоне залива Баян-Шунген.

Распределение Hg, Cd, Pb и Cu во всех изученных зонах указывает на тенденцию к небольшому увеличению содержания Hg от поля к прибрежной зоне и значительному снижению концентрации Cd по направлению к береговой зоне. Отметим, что повышенные концентрации всех металлов сохранились во время миграции от бровки оползня к его





языку, а изменение произошло только в прибрежной зоне. Такая стабильность в значениях Hg, Cd, Cu и Pb на пути «поле–оползень–берег» указывает на то, что эти металлы мигрировали из без участия поверхностного стока, в котором обычно наблюдается потеря концентрации элементов. В нашем случае наблюдается потеря концентраций Cd и Pb вследствие вымывания прибрежными волнами.

На основании предыдущих экспериментальных результатов (2), в данной работе изучена только мелкозернистая фракция (<100 мкм) образцов грунта с использованием экологических и геохимических индексов ( $C_f$ , EF, PLI и  $I_{geo}$ ). Максимальные значения  $C_f$  были установлены для Hg на всех участках, что указывает на загрязнение окружающей среды, даже если концентрация Hg была ниже установленных значений ПДК (2.1 мг/кг). Повышенные значения  $C_f$  установлены для Cd (1.53 и 1.32) в теле оползня и Pb (1.58, 1.42 и 1.76), а также Cu (1.20 и 1.30) в зоне пляжа, свидетельствующие об умеренном уровне загрязнения исследованной территории (3).

Оценка нагрузки загрязнения для отдельных участков всех исследуемых зон (индекс PLI), показала умеренный уровень загрязнения окружающей среды.

Средние значения EF для всех исследованных зон представлены следующим рядом: Hg (7.06)> Pb (1.74)> Cu (1.12)> Cd (1.03). Значения EF, полученные для Hg, Cd и Pb, варьируют в диапазоне 1.50–10.35, что указывает на их возможный антропогенный источник происхождения (3). Значения EF для Cu изменяются в диапазоне 0.41–2.87 во всех изученных зонах. Это предполагает, что возможно как природное (продукт выветривания), так и антропогенное происхождение Cu. Изученные геохимические показатели для этого металла показали увеличение значений, начиная с прибрежной зоны, в которой располагаются кемпинговые стоянки в течение летнего периода. Зафиксированное большое количество различного мусора может способствовать увеличению концентрации этого металла в грунте.

Значения показателя  $I_{geo}$  изменяются от 1.70 в бровке оползня до 2.06 в зоне уреза для Нg (среднее значение равно 1.85) и от –0.36 до 0.10 для Pb (среднее значение 0.18), а для Cu и Cd установлены отрицательные значения. На основании полученных значений  $I_{geo}$  все изученные зоны можно считать умеренно загрязненными Hg, и только прибрежную зону можно рассматривать либо как малозагрязненную, либо умеренно загрязненную Pb. Однако самое высокое значение  $I_{geo}$  для Hg составило 2.06, что может свидетельствовать об усилении антропогенной деятельности человека и, как следствие, повышении концентрации этого металла.

В работе проанализировано количество атмосферных осадков и концентрация Сорг.общ в прибрежной зоне в период с 2014 по 2020 гг. В этот период промерзание прибрежной кромки заливов начиналось до образования ледяного покрова (3). Отмечено, что увеличение концентрации Сорг.общ соответствует годам с наибольшим количеством осадков, которые активировали оползневые процессы. В результате движения оползня его язык перемещался на пляж, а затем эти отложения размывались под воздействием сильных волн (штормов) в осенне-зимний период. В результате мониторинга выявлено, что значение Сорг.общ ≥ 0.5 % в прибрежной зоне указывает на то, что в наблюдаемом году происходило поступление оползневых масс в береговую зону. Таким образом, можно предположить, что Сорг.общ является некоторым маркером произошедшего перемещения грунтовых масс в пляжную зону. Этот тип оползней называется солифлюкционным (1), то есть движение оползневых масс подобно движущейся ленте в аэропорту, которая перемещает материал из одного места в другое без изменения его химического состава. Об этом свидетельствуют практически неизменяющиеся значения концентраций Hg, Cd, Pb и Cu на всем пути миграции: поле – оползень – берег. Концентрации Cd и Cu начинают уменьшаться только в прибрежной зоне из-за периодической активности волновых течений.



Результаты исследования показали, что увеличение концентрации тяжелых металлов в грунтах может указывать на наличие антропогенной деятельности человека и может существенно повлиять на состояние береговых экосистем.

В ходе исследования изучены концентрации Hg, Cd, Pb, Cu и Сорг.общ в мелкозернистой фракции (<100 мкм) грунтов с использованием методов ВД РФА, АА и УФспектрофотометрии. При помощи различных геохимических индексов изучен уровень загрязнения грунтов антропогенными тяжелыми металлами в зонах поля, оползня и пляжа залива Баян-Шунген. Определены возможные источники Hg, Cd, Pb и Cu как антропогенные, включая туристические и рекреационные мероприятия, существующую дорожную систему, унаследованное загрязнение сельскохозяйственных полей фосфорными удобрениями и инсектицидами. Обсуждено возможное повышение уровня экологической опасности прибрежной экосистемы вследствие повышения концентрации исследуемых тяжелых металлов в грунте.

В результате мониторинга выявлено, что значение  $C_{opr.ofm} \ge 0.5\%$  в прибрежной зоне указывает на то, что в наблюдаемом году происходило поступление оползневых масс в береговую зону. Таким образом, можно предположить, что  $C_{opr.ofm}$  является некоторым маркером произошедшего перемещения грунтовых масс в пляжную зону.

В ближайшие несколько лет предусмотрены дополнительные исследовательские работы по мониторингу концентраций антропогенных тяжелых металлов, а также оценке уровня загрязнения почв и отложений аккумулятивных берегов о. Ольхон и оз. Байкал. Остается актуальной проблема миграции тяжелых металлов и Сорг.общ в прибрежных экосистемах о. Ольхон и оз. Байкал. Установление взаимосвязей между динамикой оползня, миграцией тяжелых металлов и увеличением концентрации Сорг.общ является новым взглядом и требует пристального и постоянного внимания.

Работы выполнены при финансовой поддержке гранта  $N_{0}$  075-15-2020-787. Используемое в работе научное оборудование установлено в ЦКП «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН, Иркутск (грант  $N_{0}$  075-15-2021-682). Часть работ по определению Нд выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Аналитические работы проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

### Литература:

Козырева Е.А., Кадетова А.В., Рыбченко А.А., Пеллинен В.А., Светлаков А.А., Тарасова Ю.С. Типизация и современное состояние берегов озера Байкал // Водные ресурсы, 2020. Т. 47. № 4. С. 651–662.

Pellinen V.A., Cherkashina T.Y., Gustaytis M.A. Assessment of metal pollution and subsequent ecological risk in the coastal zone of Olkhon Island, Lake Baikal, Russia // Science of the Total Environment, 2021. Vol. 786. №147441.

Pellinen V.A., Cherkashina T.Y., Ukhova N.N., Komarova A.V. Role of Gravitational Processes in the Migration of Heavy Metals in Soils of the Priolkhonye Mountain-Steppe Landscapes, Lake Baikal: Methodology of Research // Agronomy-Basel, 2021. Vol 11. 2007.





## СРЕДНЕЭОЦЕН-РАННЕОЛИГОЦЕНОВЫЙ ЩЕЛОЧНО-БАЗАЛЬТОВЫЙ МАГМАТИЗМ ЗАПАДНОЙ КАМЧАТКИ – МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Перепелов А.Б.<sup>1</sup>, Пузанков М.Ю.<sup>2</sup>, Иванов А.В.<sup>3</sup>, Плечов П.Ю.<sup>4</sup>, Цыпукова С.С.<sup>1</sup>, Щербаков В.Д.<sup>5</sup>, Щербаков Ю.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, alper<u>@igc.irk.ru</u> <sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, Россия, puzankov@kscnet.ru

<sup>3</sup>Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия, aivanov@crust.irk.ru <sup>4</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва, Россия, pplechov@gmail.com <sup>5</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, vasiliy7@gmail.com

Среди кайнозойских Западно-Камчатской терригенно-осадочных отложений структурно-формационной зоны установлено широкое развитие среднезоценраннеолигоценовых субвулканических тел щелочных базальтоидов (Перепелов, 2014). Ареал проявлений щелочно-базальтового магматизма прослеживается здесь на расстояние до 200 км в северо-восточном направлении от широты р. Белоголовая на юге и до бассейна р. Напана на севере (рис. 1А). Полученные данные указывают на то, что щелочнобазальтовый магматизм Западной Камчатки маркирует здесь начало протяженного во времени этапа внутриплитной активизации после завершения палеоцен-среднезоценовой субдукции (Федоров и др., 2019).



**Рисунок 1.** Ареал и формы проявления Pg<sub>2</sub><sup>2</sup>-Pg<sub>3</sub><sup>1</sup> щелочно-базальтового магматизма Западной Камчатки (WK).

1 – Pg-N-Q вулканогенно-осадочные и терригенно-осадочные отложения; 2 – N-Q вулканические пояса Южной Камчатки (SK), Восточной Камчатки (EK) и Срединного хребта (SR); 3 – Pg<sub>3</sub>-N<sub>1</sub>





вулканогенные комплексы; 4 – Pg<sub>1</sub>-Pg<sub>2</sub><sup>2</sup> Западно-Камчатский вулканический пояс; 5 – Pg вулканогенные и вулканогенно-осадочные комплексы; 6 – K<sub>2</sub> вулканогенные и терригенно-осадочные комплексы; 7 – Pz-Mz гранитно-метаморфические комплексы; 8 – ареал развития Pg<sub>2</sub><sup>2</sup>-Pg<sub>3</sub><sup>1</sup> щелочно-базальтового магматизма, 9 – исследованные объекты (1 – р. Быстрая-Хайрюзовская, в. 244 м., 2 – г. Заречная, в. 207 м.); 10 – разломные дислокации. СКD – Центральная Камчатская депрессия.

Геологическая позиция и возраст. Среди проявлений среднеэоценраннеолигоценового щелочно-базальтового магматизма на Западной Камчатке детально исследованы крупный дайковый комплекс в нижнем течении р. Быстрой Хайрюзовской вблизи высоты 244 м (рис. 1А, точка 1) и субвулканический комплекс г. Заречная в устье р. Хельх (рис. 1А, точка 2).

В районе в. 244 м. серия даек щелочных базальтоидов залегает среди отложений снатольской свиты (Pg<sub>2</sub>, эоцен). Здесь в береговых обрывах насчитывается около 20 даек мощностью от 0.8 до 3 м (рис. 1В). Дайки имеют вертикальное падение со слабыми ундуляциями и образуют комплекс параллельных тел с расстояниями между ними от 20 до 100 м. На экзоконтактах даек наблюдаются признаки ороговикования вмещающих осадков в узких зонах до 0.2–0.5 м по мощности. Образование дайковыми телами тонких апофиз, раздувов и пластичная деформация осадков на контактах свидетельствуют о внедрении тел в слабо литифицированную осадочную толщу. Возраст дайкового комплекса установлен  $^{40}$ Ar/ $^{39}$ Ar методом как среднеэоценовый (45.2±0.8–44.6±1.0 млн лет).

Субвулканический комплекс г. Заречная в устье р. Хельх представляет собой сложно построенный массив, имеющий форму лакколита размером 1.5×2 км, нижняя часть которого сложена Ol-Cpx щелочными базальтами, а центральная и цокольная части лейкократовыми и меланократовыми средне- и крупнозернистыми Cpx-Kfs-Phl шонкинитами. Меланократовые и лейкократовые разности шонкинитов находятся между собой в фациальных взаимоотношениях. Возраст субвулканического массива определен как раннеолигоценовый (<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 31.8±0.4 млн лет).

Петрография и минералогия пород. Особенности составов минеральных парагенезисов исследованных базальтоидов отражены в высокой натровой щелочности алюмосиликатных и некоторых темноцветных минералов, а также в развитии высокотитанистых оксидных и силикатных фаз. Породы дайкового комплекса в. 244 м. характеризуются значительной степенью вторичного преобразования с развитием процессов карбонатизации, цеолитизации и хлоритизации. Структура базальтоидов мелкопорфировая с выделениями фенокристаллов практически нацело замещенного хлоритом оливина (Fo<sub>71-43</sub>) с включениями хромпикотитовой шпинели (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.5-24.6, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.1–27.8 и MgO 3.0–9.4 вес. %). Диабазовую основную массу пород слагают субфенокристаллы и микролиты Pl (An<sub>14-68</sub>Ab<sub>30-71</sub>Or<sub>0-13</sub>), Cpx (Wo<sub>43-47</sub>En<sub>30-41</sub>Fs<sub>17-23</sub>) и TiMgt (TiO<sub>2</sub> 26.3–27.6 вес. %) и редкие микролиты сфена, ильменита (TiO<sub>2</sub> 46–53 вес. %) и лейкоксена (TiO<sub>2</sub> 70-75 вес. %). В интерстициях отмечены анальцим, карбонат, цеолиты, анортоклазы (An 1-10Ab58-65Or25-38), редкие Kfs (Ano-3 Ab1-60 Or40-97) и Ap (F 3.5-4.5 вес. %). Клинопироксены образуют в породах широкий ряд составов от субфенокристаллов Naсодержащих и титанистых авгитов (TiO<sub>2</sub>=0.8-3.7 и Na<sub>2</sub>O=0.3-1.9 вес. %,) к микролитам эгирин-авгитов (Di75Jd2Ae24) и редких эгиринов (Di0-11Jd0-20Ae79-88). Уникальной особенностью базальтоидов комплекса параллельных даек является развитие в составе минеральных парагенезисов энигматита в виде мельчайших зерен (5-40 мкм) в срастании с эгирин-авгитами и TiMgt. Причиной кристаллизации энигматита в основной массе базальтоидов исследуемого комплекса является специфический щелочно-трахитовый состав остаточного расплава с коэффициентом агпаитности >1.

Минеральные ассоциации щелочных базальтов и шонкинитов субвулканического комплекса г. Заречная, в целом, сходны с базальтоидами даек, но в связи с более высокой щелочностью и степенью раскристаллизации шонкиниты отличаются отсутствием Pl и





существенно более значительным развитием Kfs, эгирина, а также Mg# биотита и флогопита.

Классификация пород. Среди среднеэоценовых щелочных базальтоидов дайкового комплекса высоты 244 м могут быть выделены три группы составов (рис. 2). Базальты со слабой степенью вторичных изменений (LOI 4.5–7.3, CaO 7.7–9.7 вес. %) являются Neнормативными (Ne<sub>N</sub>=0.1–3.6 %). Две другие группы составов характеризуют существенно измененные базальтоиды с высокими значениями LOI (9.2–12.6 и 14.5–17.4 вес. %), CaO (9.7–12.6 и 16–22 вес. %), относительно более низкими концентрациями SiO<sub>2</sub>, FeO\*, MgO. Эти особенности составов пород связаны с протеканием процессов их карбонатизации и цеолитизации.



Рисунок 2. Классификационные и дискриминационные диаграммы составов щелочных базальтов Западной Камчатки.

Диаграмма (K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub> (вес. %) по (Le Bas et al., 1986), диаграмма Nb/Yb-Th/Yb ppm по (Pearce, 2008), диаграмма Ba/Zr-Nb/Zr ppm по (Perepelov, 2014). Точки составов: 1 – щелочных базальтов даек высоты 244 м, 2 – щелочных базальтов и шонкинитов г. Заречная. Составы базальтов «мантийной последовательности» (черные квадраты): срединно-океанических хребтов нормального (N-MORB) и обогащенного типов (E-MORB) и базальтов океанических островов (OIB) по (Sun, McDonough, 1989). IAB (голубые крестики) – составы пород палеоцен-среднезоценового надсубдукционного вулканического пояса и SED (черный квадрат) – палеогеновых терригенных осадуов Западной Камачтки по (Федоров и др., 2019).

Базальтоиды раннеолигоценового субвулканического комплекса г. Заречной отличаются, в целом, более высокой кремнекислотностью, щелочностью и принадлежат эволюционному ряду составов от щелочных базальтов до фонотефритов, точнее их субвулканических аналогов – К-Na шонкинитов (рис. 2). Все породы комплекса имеют Neнормативный состав (Ne 3.3–9.3 %).

Геохимические особенности. Для щелочных базальтов даек высоты 244 м., в отличие от IAB Западной Камчатки (Федоров и др., 2019), характерны повышенные содержания HFSE (Ti, Ta, Nb) и умеренные содержания LILE (K, Rb, Ba, Th, U, LREE). Им свойственна умеренная магнезиальность (Mg#=57–64) и низкая степень фракционирования REE (La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub>=2.3–2.7). На дискриминационных диаграммах Nb/Yb-Th/Yb и Ba/Zr-Nb/Zr (рис. 2) точки составов слабо измененных щелочных базальтов даек близки к метке среднего состава E-MORB. На мультикомпонентной диаграмме (рис. 3a) составы щелочных





базальтов в сравнении с IAB не имеют Та и Nb минимумов и также располагаются вблизи кривой состава E-MORB, отличаясь некоторым обогащением HFSE и LILE элементами и наличием положительных аномалий в распределении Ba, K, Pb и Sr.

Щелочные базальты г. Заречной имеют сходные вещественные характеристики с базальтами даек высоты 244 м. При этом шонкиниты этого комплекса демонстрируют значительно более высокую степень обогащения их HFSE и LILE компонентами. На дискриминационных диаграммах (рис. 2) составы шонкинитов сближаются с метками OIB. На графиках распределения магмотофильных эдементов (рис. 3b) шонкиниты показывают относительное обогащение не только К и Pb, но и Zr.



Рисунок 3. Распределение магматофильных элементов в среднезоцен-раннеолигоценовых целочных базальтах Западной Камчатки.

а – составы среднезоценовых щелочных базальтов даек высоты 244 м., b – составы раннеолигоценовых щелочных базальтов и шонкинитов субвулканичексого комплекса г. Заречная. Составы пород (ppm) нормированы на состав примитивной мантии по (McDonough, Sun, 1995). Составы N-MORB, E-MORB и OIB приведены по (Sun, McDonough, 1989). На диаграммах: n – количество образцов.

Модель происхождения базальтоидов. Обнаружение в задуговой обстановке Западной Камчатки проявлений щелочных базальтоидов, имеющих вещественные характеристики близкие к Е-MORB и OIB, требуют уточнения модели геодинамического развития островодужной системы Камчатки в палеогене и разработки оригинальной модели магмообразования. Предполагается, что вслед за завершением в среднеэоценовое время субдукционных процессов со стороны Охотоморской плиты (Константиновская, 2003) в тыловой области Западно-Камчатского вулкнического пояса началось формирование задугового бассейна. Магмообразование на этом этапе происходило на уровне переходной гранат-шпинелевой фации глубинности мантии в связи с утонением литосферы и в результате подъема к области магмогенерации астеносферного мантийного вещества. Предшествующие субдукционные процессы могли привести к метасоматическому преобразованию мантийного клина, что отражено в конвергенции геохимических





характеристик исследуемых базальтоидов. Важным условием при анализе геохимических особенностей базальтоидов комплекса параллельных даек является их внедрение в не литифицированные морские осадки, что также могло привести к появлению таких их вещественных особенностей, как относительно повышенные содержания K, Ba, Pb и Sr в результате процессов контаминации магм осадочным материалом, а наиболее вероятно – морскими солями и рассолами.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-27-00825).

#### Литература:

Константиновская Е.А. Тектоника восточных окраин Азии: структурное развитие и геодинамическое моделирование. М.: Научный Мир. 2003. 223 с.

Перепелов А.Б. Кайнозойский магматизм Камчатки на этапах смены геодинамических обстановок: Дис. д-ра геол.-минерал. наук. Иркутск: Ин-т геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 2014. 361 с.

Федоров П.И., Коваленко Д.В., Перепелов А.Б., Дриль С.И. Состав источников кинкильского комплекса Западной Камчатки по изотопно-геохимическим данным // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2019. № 1. Вып. 41. С. 54–72.

Le Bas M.J., Maitre R.W.L., Streckeisen A., Zanettin B.A. Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram // J. Petrol. 1986. V. 27 (3). P. 745–750.

McDonough W.F., Sun S.-s. The Composition of the Earth // Chem. Geol. 1995. V. 120 (3-4). P. 223-253.

Pearce J.A. Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust // Lithos. 2008. V. 100 (1–4). P. 14–48.

Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts // Magmatism in ocean basin. Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. Geol. Soc. Spec. Publ. London. 1989. V. 42. P. 313–345.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА ОТХОДАМИ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ РУД

## Плюснин А.М.<sup>1</sup>, Воронина Ю.С.<sup>1</sup>, Украинцев А.В.<sup>1</sup>, Чернявский М.К.<sup>1</sup>, Перязева Е.Г.<sup>1</sup>, Чебыкин Е.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия, plyusnin@ginst.ru. <sup>2</sup>Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Россия, epcheb@yandex.ru.

Отходы переработки руд залегают в виде песчаных залежей мощностью 5–10 м, которые открыты для проникновения газов из атмосферы и влаги. Под воздействием кислорода, воды и других агентов выветривания они интенсивно разрушаются. За длительный период хранения поровые воды техногенных песков стали кислыми (Плюснин и др., 2020). В составе газовых эманаций присутствуют вещества, которые образуются при взаимодействии органических и неорганических веществ. Установлено, что воздух, находящийся в порах пород, загрязняется газами, состоящими из сероуглерода, диметилсульфида, паров воды и др. компонентов (Бортникова и др., 2020). Одновременно с газами в зону аэрации выносятся техногенные аэрозоли, состоящие из частиц жидких и твердых продуктов выветривания руды и вмещающих пород.

Для исследования химического состава воды, испаряющейся с поверхности хранилищ отходов добычи и переработки руд, использована методика их сбора путем конденсирования на поверхности полиэтилена. Для этого была изготовлена сборная установка. В ее состав входит корпус, состоящий из четырёх гибких пластиковых пластин, герметично соединенных между собой в замкнутый контур, посредством резьбовых соединений, из неметаллических материалов. На корпус сверху натягивается пленочный прозрачный водонепроницаемый материал и фиксируется резиновым жгутом. В центр на





пленочный материал помещается груз массой 200–300 граммов. Под пленкой устанавливается сборник конденсата Площадь поверхности, с которой производится сбор конденсата составляет 1 м<sup>2</sup>. Для увеличения достоверности полученных результатов в каждой точке наблюдения одновременно устанавливается пять сборников конденсата, которые обычно располагаются в линию. Расстояние между сборниками составляет 20 м. Сборники конденсата устанавливаются в точке наблюдения вечером и снимаются утром. Накопившийся в сборнике конденсат, сливается в пластиковую посуду. В части конденсата непосредственно на точке наблюдения измеряется рН растворов. Другая часть пробы конденсата фильтруется через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм и готовится для проведения химического анализа. Анализ микроэлементного состава выполнен методом индуктивно-связанной плазмы на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 се в Лимнологическом институте СО РАН согласно методике, описанной в (Чебыкин и др., 2012).

Опробование конденсата проведено по трем профилям в Барун-Нарынском хвостохранилище и по одному профилю в Зун-Нарынском хвостохранилище. Первое хвостохранилище сформировано в период деятельности Джидинского вольфраммолибденового комбината, здесь пески хранятся более 25 лет. Второе хвостохранилище сформировано ООО «Закаменск», которое занимается вторичной переработкой песков в настоящее время, хвостохранилище постоянно пополняется промытыми песками.

Установлено, что более минерализован конденсат, собранный на Барун-Нарынском хвостохранилище, среднее содержание составляет 101 мг/л. В анионном составе преобладает гидрокарбонат-ион, в катионном составе доминирует кальций. На Зун-Нарынском хвостохранилище среди анионов преобладает сульфат, гидрокарбонат имеет подчиненное значение. В катионном составе преобладает кальций и в значимых количествах присутствует магний. Общая минерализация в среднем 97 мг/л. Микроэлементный состав конденсата приведен в таблице 1. В числителе приведены минимальные и максимальные содержания, в знаменателе приведены средние содержания.

Хвостохранилище	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn
Former Horner (1)	<u>1.3–6.9</u>	<u>36–350</u>	<u>0.05–0.57</u>	<u>0.55–0.97</u>	<u>0.51–1.71</u>	<u>3.7–14.9</u>
Барун-Парын (1)	4.5	127	0.28	0.71	1.29	6.02
Ганана Цанала ( <b>2</b> )	<u>6.0–10.6</u>	55-123	0.13-0.49	1.08-1.84	<u>3.0–47</u>	<u>6.9–31</u>
Барун-парын (2)	8.5	100	0.32	1.43	15.82	23.4
Гантин Шантани (2)	<u>40–530</u>	<u>59–490</u>	0.45-10.8	3.7-10.4	<u>12.2–210</u>	<u>45–680</u>
Барун-парын (5)	432	269	4.8	5.4	104	325
2 II (4)	1050-3500	880-3500	10.6-30.0	10.2-30.0	240-820	690-2400
зун-парын (4)	2052	1942	18.3	18.4	476	1352

Таблица 1	. Средние содержан	ия тяжелых металл	ов в конденсате,	собранном над	поверхностью
		отходов переработ	гки руд, мкг/л.		

Примечание: в каждой точке наблюдения отобрано 5 проб.

В наиболее высоких концентрациях обнаружены такие химические элементы как марганец, железо, цинк и медь. На Зун-Нарынском хвостохранилище эти металлы в конденсате присутствуют в значительно более высокой концентрации. Здесь обнаружены и наиболее высокие концентрации таких тяжелых металлов как никель, кобальт, свинец, кадмий. Несомненно, высокие концентрации этих химических элементов связаны с окислительным разложением остаточной сульфидной минерализации. При окислительном разложении пирита образуется серная кислота, в поровых водах устанавливается кислая среда и они начинают активно взаимодействовать с породообразующими минералами. Поэтому в конденсационной влаге в значительном количестве обнаруживаются алюминий,





кремний, фосфор, стронций и литий. Наиболее высокая концентрация алюминия установлена в конденсационной влаге, собранной над Зун-Нарынским хвостохранилищем. Здесь его содержание в среднем составляет 4320 мкг/л, изменяясь в интервале 2100–7400 мкг/л. Содержание стронция и лития также выше в конденсате Зун-Нарынского хвостохранилища, здесь их концентрация достигает 19.5 и 19.2 мкг/л соответственно. Тогда как на Барун-Нарынском хвостохранилище их содержание составляет всего 9.51 и 1.97 мкг/л.

Конденсационная влага на отходах добычи собрана в карьерах Инкур, Первомайский и на поверхности между ними. Количество конденсационной влаги в пробе определяется распространенностью тонкой фракции осадочных пород. Несмотря на интенсивную трещиноватость магматических пород в пределах их распространения конденсационную влагу отобрать не удалось. Вероятно, поступающая с поверхности и из атмосферы вода проникает на большую глубину и удаляется грунтовыми потоками за границы карьеров и мест складирования отходов добычи. Этому благоприятствует крутосклонный рельеф с большими перепадами высот. У подножия склонов, перекрытых осыпями вскрышных пород, формируются источники подземных вод, ресурсы которых определяются конденсационными водами и атмосферными осадками, выпадающими на эти породы. Их состав определяется взаимодействием рассеянной химический вод с рудной минерализацией.

В разных частях отходов добычи содержание тяжелых металлов в конденсационной влаге изменяется в значительных пределах, что характеризует неравномерность распределения в них рудной минерализации (табл. 2). Содержание микроэлементов коррелирует с концентрацией железа и серы, возрастание концентрации микроэлементов, вероятно, связано с окислением пирита. Одновременно с увеличением концентрации указанных микроэлементов возрастает содержание алюминия, кремния, фосфора, стронция. В конденсате установлены их концентрации, достигающие соответственно 3100, 1130, 260 и 66 мкг/л. Вероятно содержание этих элементов в конденсате увеличивается вследствие химического выветривания пород в кислой среде.

Место отбора, Количество определений	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn
Площадка среди коренных пород на фланге месторождения, (3)	<u>3.2–10.5</u> 5.9	<u>19.0–52.0</u> 34.6	<u>0.06–0.13</u> 0.09	<u>0.9–1.7</u> 1.2	$\frac{4.1-7.1}{5.3}$	<u>48.0–123</u> 74.6
Площадка в карьере, покрытая песком, (4) Площадка возле отвала вскрышных пород, (2)	<u>24.0–71.0</u> 37.5 <u>18.2–73.0</u> 45.6	<u>159–620</u> 307.5 <u>520–720</u> 620	$\frac{0.74-7.3}{3.08}$ $\frac{1.1-4.0}{2.6}$	$\frac{3.9-29.0}{10.6}$ $\frac{2.2-6.7}{4.4}$	$\frac{17.1-61.0}{31.5}$ $\frac{28.0-35.0}{31.5}$	<u>66–144</u> 96.0 <u>58–240</u> 149

Таблица 2. Средние содержания тяжелых металлов в конденсате, собранном над отходами добычи, мкг/л.

Испаряющаяся с поверхности отходов добычи и переработки руд влага подхватывается потоками воздуха и перемещается на окружающую территорию. Так как при окислении сульфидов в толще отходов устанавливается повышенная температура, поток влаги из песков не прекращается в зимний период. Поэтому в снежном покрове этого района наблюдаются очень высокие концентрации многих химических элементов (рис.).

В горнорудных районах на протяжении периода разработки месторождений и после закрытия предприятия происходит интенсивное загрязнение атмосферы продуктами





окислительного разрушения сульфидной минерализации. Со временем интенсивность загрязнения от мест хранения отходов переработки руд падает, что связано с сорбционными процессами, протекающими в системе поровые воды – продукты выветривания пород. При вторичной переработке продукты выветривания вымываются из толщи песков и интенсивность загрязнения атмосферы вновь возрастает. Отходы добычи оказывают негативное воздействие на загрязнение атмосферы в местах разгрузки подземных вод, дренирующих отвалы вскрышных пород. Минерализация снежного покрова достигает 423 мг/л, содержание марганца, алюминия, цинка составляет несколько мг/л.

Исследование проведено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту АААА-A21-121011890033-1, частично по проекту Министерства образования и науки РБ № 533. Работа выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр минералого-геохимических и изотопных исследований» ГИН СО РАН (Улан-Удэ).



**Рисунок.** Содержание металлов в пробах снеговой воды, мкг/дм<sup>3</sup>. Точками обозначены средние содержания элементов из 22 проб снега, отобранных в районе исследования площадью 38 км<sup>2</sup>.

#### Литература:

Бортникова С.Б., Юркевич Н.В., Еделев А.В., Саева О.П., Грахова С.П., Карин Ю.Г. Гидрохимические и газовые аномалии на сульфидном хвостохранилище (Салаир, Кемеровская область) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН 2020. С. 201–203.

Плюснин А.М., Дабаева В.В., Жамбалова Д.И., Перязева Е.Г., Ташлыков В.С. Редкие земли в поверхностных и подземных водах на территории размещения вольфрамдобывающего производства Забайкалья // Геохимия, 2020, том. 65, №7, с. 711–728.

Чебыкин, Е. П., Сороковикова, Л. М., Томберг, И. В., Воднева, Е. Н., Рассказов, С. В., Ходжер, Т. В. и Грачёв, М.А. Современное состояние вод р. Селенги на территории России по главным компонентам и следовым элементам // Химия в интересах устойчивого развития, 2012, т. 20, № 5. с. 613–631.





## ГЕОХРОНОЛОГИЯ, ПЕТРОГЕНЕЗИС И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СТАНОВЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНОГО ВУЛКАНОПЛУТОНИЧЕСКОГО КУРУНГСКОГО КОМПЛЕКСА КЕТКАПСКО-ЮНСКОЙ МАГМАТОГЕННОЙ ПРОВИНЦИИ, АЛДАНСКИЙ ЩИТ, РОССИЯ

### Полин В.Ф.

ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, vfpolin@mail.ru

Происхождение щелочно-салических пород издавна привлекает внимание петрологов (например: Добрецов, Добрецов, 1983) в связи со специфичностью их минералогопетрографического состава, условий проявления и связанной с ними минерагении. Господствует точка зрения о различном генезисе петрографически однотипных щелочносалических пород, в зависимости от типа породных ассоциаций, в составе которых они встречаются. Большинство имеющихся моделей не в состоянии удовлетворительно разрешить проблему происхождения фоидовых и щелочных пород, связанных с гранитоидами. С этих позиций, несомненный интерес представляют щёлочно-салические образования недавно (Полин и др., 2014) выделенного курунгского комплекса Кеткапско-Юнской магматической провинции (ККЮМП) Алданского щита (АЩ).

Как следует из геологических наблюдений и данных изотопной геохронологии (Полин и др., 2014; Полин и др., 2022; и др.), курунгский комплекс проявился после значительного, около 30 млн лет, периода амагматизма и завершает позднемезозойскую магматическую деятельность в ККЮМП. Представлен он серией даек и небольших гипабиссальных тел, с подчинённым количеством пирокластических образований, позднемелового (коньяк-сантон, 87-86 млн лет (Полин и др., 2014)) возраста, распространённых на массивах Улаханский и Кондёр ККЮМП. Образован комплекс фоидовыми (нефелиновыми И канкринитовыми) тингуаитами, И щелочными (эгириновыми) сиенитами и сиенит-порфирами, реже фельдшпатоидными пегматитами, ранее относимыми к раннемеловым бокурскому и дарьинскому комплексам (Полин, Сахно, 2004; Геодинамика..., 2006; Полин и др., 2014). Проявлены они в дайково-жильной фации и небольших гипабиссальных телах; пирокластическая толща сложена туфами фонолитов.

Проявления *позднемелового* щелочного и фоидового магматизма, наблюдаемые в ККЮМП, являются едва ли не единственными в составе зон позднемезозойской (*раннемеловой*) тектоно-магматической активизации (ТМА) АЩ. Помимо массивов Кондёр и Улаханский, принадлежащих ККЮМП, для территории щита имеется пока одно лишь указание, ещё не нашедшее должного объяснения (Leontev, Skublov, Shatova, et al., 2020.), на наличие (совместно с раннемеловыми) цирконов кампанского (83–76 Ma) возраста в сиенитах массива Рябиновый Центрально-Алданской магматической провинции. Учитывая этот факт, видимо, нельзя исключать возможность обнаружения, в дальнейшем, проявлений *позднемелового* щелочного вулканоплутонизма и в других частях АЩ (Полин и др., 2022).

Курунгские породы образуют умеренно- и низкокальциевую, железистую, слабо метаглиноземистую серию; лишь некоторые из наиболее кислых членов комплекса слабо перглиноземисты. Характерны низкая и очень известковистость, низкая «рафинированность» по оксидам магния, фосфора, титана, низкие содержания тантала и ниобия, пониженные и низкие – бария, стронция, сидерофилов, высокие и очень высокие – калия, свинца, рубидия, цезия. Как правило, наблюдаются высокие суммы РЗЭ (табл.). Показательны значительные вариации содержаний радиоактивных элементов: от «ураганно-высоких» ( $\Sigma_{PA3}=66,78$ ) до очень низких ( $\Sigma_{PA3}=1,47$ ). Значительны также дисперсии отношений: (La/Yb)n , La/Ta, Ba/Nb; в меньшей мере - Rb/Sr. По величине щелочности и щелочно-известковистому индексу, ме́ньшему 50, комплекс уверенно





занимает поле щелочных серий. Его образования выделяются высокой и весьма высокой общей щелочностью (табл.). Тип её – натриево-калиевый, калиевый подтип; лишь единичная проба (обр. ПН-177.536) эгиринового сиенита принадлежит натриевому подтипу, что связано с высоким содержанием здесь (наложенного?) эгирина. Состав этой породы весьма специфичен и выделяется по многим показателям (табл., рис. 1, 2).

В распределении редких элементов (рис. 1) обращает внимание высокая фракционированность составов по крупноионным литофилам и LREE, при практическом отсутствии фракционирования по HREE, отрицательные ниобий-танталовые аномалии, повышенные и высокие содержания рубидия, низкие – титана и элементов его группы (кроме циркония, который отличает высокая вариабельность содержаний), при порой повышенных значениях величин Zr/Nb, Ba/Nb, La/Ta, (La/Yb)n, K/Nb (табл.). То есть, в составе пород имеются характеристики, обычно относимые к надсубдукционным. Формы спайдерграмм для большинства разноосновных сиенитов (рис. 1), исключая упомянутую разновидность эгиринового сиенита, сходны между собой, свидетельствуя, наряду с близостью величин сериального индекса (табл.), о генетическом родстве пород.



Рисунок 1. Распределение содержаний редких и несовместимых элементов, нормированных к примитивной мантии.

Пробы и их индексы, здесь и на рис. 2: 1 – ПН-174.506-7, щелочной сиенит; 2 – ПН-174.506-5, нефелиновый сиенит; 3 – ПН-177.474-3, нефелиновый сиенит; 4 – ПН-174.479, щелочной сиенит; 5 – ПН-177.536, щелочной сиенит; 6 – ПН-177.474, тингуаит; 7 – ПН-177.557, нордмаркит. Номера проб соответствуют таковым из таблицы.

Показательна незначительность величин европиевого минимума, что может указывать на восстановленность условий образования и незначительность (или отсутствие) фракционирования плагиоклаза. В эгириновом сиените ПН-177.536 (который выделяется также аномально низкими содержаниями бария, стронция и лантаноидов) наблюдается европиевой обогашение европием, с положительной аномалией. Высокая фракционированность пород по легким РЗЭ, при слабом фракционировании по тяжелым (что обычно характерно для тоналит-трондьемитовых ассоциаций, производных «серых гнейсов») может интерпретироваться как указание на значительное влияние коры в составе их источника (последнее подтверждается изотопным составом пород: см. работы В.Ф. Полина с соавторами). На диаграмме "Rb/Sr-Sr" (рис. 2) составы наименее кремнистых курунгских сиенитов лежат в поле типовых рифтогенных комплексов континентов; виртуальные точки прочих пород попадают в разряды мантийных, мантийно-коровых и, даже, коровых (нефелиновый и эгириновый сиениты) производных. Из сказанного вытекает заключение о гибридном характере геохимических характеристик пород комплекса. С одной стороны, им присущи некоторые специфические черты пород латитового ряда, с другой – образований континентальных вулканических дуг, по: (Pearce et al., 1984); 96





последнее может указывать на значимую роль ортоамфиболитов и кристаллосланцев в их источнике.

-	ПН	ПН	ПН	ПН	ПН	ПН	ПН
Проба	174.506/7	174.506/5	177.474-3	174.479	177.536	177.474N	177.557
	E	Ne	Ne	E	E	E	E
SiO <sub>2</sub>	55,06	56,39	58,00	58,29	58,29	58,97	62,44
f	0,80	0,86	0,91	0,88	0,92	0,86	0,69
а	0,76	0,94	0,99	0,88	0,93	0,85	0,84
n	0,41	0,62	0,56	0,52	0,74	0,58	0,48
с	0,35	0,09	0,22	0,20	0,05	0,43	0,18
1	0,85	0,96	0,79	0,91	1,02	0,67	0,97
SI	13,5	17,1	16,1	12,6	14,4	10,3	7,4
Серия*	Щ(В)	Щ(ВВ)	Щ(ВВ)	Щ(ВВ)	Щ(ВВ)	Щ(ВВ)	Щ(ВВ)
$\Sigma TR+Y$	119,47	272,93	130,42	209,41	30,47	172,92	255,90
(La/Yb)n	4,79	87,57	12,76	12,03	34,78	11,27	12,95
Eu/Eu*	0,82	0,59	0,71	0,74	1,08	0,57	0,64
Rb/Sr	0,28	2,88	0,99	0,78	9,16	1,07	0,47
K/Nb	18383	3938	15772	4212	43333	3220	5048
Zr/Nb	49,47	32,24	29,33	25,61	16,00	11,03	10,25
Ba/La	11,20	0,28	8,46	5,40	5,13	4,62	2,35
Ba/Nb	47,37	1,67	30,00	18,38	34,00	10,23	8,44
La/Ta	114,79	176,19	184,07	139,97	104,00	321,00	58,35
Rb/Zr	1.02	0.56	1.64	0.78	29.19	1.59	1.96

Таблица. Некоторые петрогеохимические параметры сиенитов курунгского комплекса: щелочных – (Е), нефелиновых и канкринитовых (плюс тингуаиты) – (Ne).

**Примечание:** Пробы отобраны на Улаханском массиве ККЮМП; названия пород см. на подписи к рис. 1. Содержание SiO<sub>2</sub> – мас. %. \* – Петрохимическая серия: Щ – щелочная; подтипы (в скобках): В – высокощелочной, BB – весьма высокощелочной. Петрохимические модули: a = (Na+K)/Al; n = Na/(Na+K); c = Ca/(Ca+Na+K); f = Fe/(Fe+Mg); l = Al/(Ca+Na+K); все – в молекулярных количествах. SI=(K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)<sup>2</sup>/(SiO<sub>2</sub>-43) – сериальный индекс А. Ритмана, содержания оксидов – в мас. %. Eu/Eu\* = Eu<sub>N</sub>/(Sm<sub>N</sub> + Gd<sub>N</sub>)/2 (нормировано к хондриту). Нормирование содержаний La и Yb проведено относительно примитивной мантии. Химические анализы выполнены в ЦКП ДВГИ ДВО РАН (Владивосток), аналитик: Л.И. Алексеева. Определения REE и РЭ сделаны в ИГХ СО РАН (Иркутск) методом ICP-MS, аналитики: Е.В. Смирнова, Г.П. Сандимирова.

Анализ петро- и геохимических диаграмм (наряду с данными изотопии) позволяет предположить, что генезис разноосновных групп сиенитов курунгского комплекса может быть связан с различной степенью контаминации коровым материалом мантийной щелочно-базитовой магмы. Гипотезе фракционной кристаллизации противоречат: незначительность величин европиевого минимума (Eu/Eu\* = 0,57-0,82), особенности распределения сидерофильных элементов, непостоянство отношений подвижных некогерентных элементов к относительно инертным: Rb/Zr; Ba/Nb и др. (табл.). Отношения короткие «минитренды», свидетельствуя либо этих элементов образуют об «индивидуальности» источника у каждой разновидности сиенитов, либо, что вероятнее, о различном сочетании в родительских расплавах двух компонент: мантийной и коровой. Исключение составляет эгириновый сиенит ПН-177.536, состав которого, возможно, отражает влияние фенитизации.

Набор вышеуказанных признаков, при учете геологической ситуации и данных изотопной геохимии, позволил предложить в качестве наиболее приемлемой для образования большинства (исключая фениты и пегматиты) щелочно-салических





магматитов курунгского комплекса ККЮМП модель флюидного синтексиса, в понимании Н.Л. и Г.Л. Добрецовых (Добрецов, Добрецов, 1983), предусматривающую возникновение, последующее ощелачивание и десиликацию очага вторичной кислой магмы под воздействием потока тепла и флюидов, исходящего от внедрившегося в земную кору высокотемпературного мантийного расплава. В рамках этой модели находят объяснение многие из особенностей состава пород рассматриваемого комплекса.



Рисунок 2. Диаграмма «Sr-Rb/Sr» М.Г. Руб – В.М. Даценко, по (Даценко, 2000) для пород курунгского комплекса.

Поля составов магмообразующих источников: К – коровых, М – мантийных, МК – мантийнокоровых. 1 – типовые составы гранитов М-, I-, S-, и А-типов; 2 – тренды дифференциации типовых вулканических серий: I – толеитовая ОД, II – известково-щелочная ОД, III – известково-щелочная АКО, IV – рифтовых зон континентов. Обозначения фигуративных точек и соответствующие им номера проб – как на рис. 1.



**Рисунок 3.** Составы пород курунгского комплекса на диаграммах А.Д. Симонова (Симонов, 1998). Поля составов магматитов типовых геодинамических обстановок: MOR – срединно-океанических хребтов; SSZ – надсубдукционных обстановок; CZ – областей континентальной коллизии; CR – континентальных рифтов.





Выводы. Геологические сведения, петрогеохимические характеристики магматитов, вкупе с ранее опубликованными данными изотопной геохронологии и геохимии, свидетельствуют о формировании курунгского комплекса ККЮМП в позднем мелу, в обстановке завершающей фазы континентального рифтогенеза (см. рис. 3), которая может ассоциироваться с геодинамической обстановкой скольжения литосферных плит. Происхождение сиенитовых расплавов увязывается с процессами флюидного синтексиса при взаимодействии щелочнобазитовых мантийных магм с коровым материалом (Полин, Сахно, 2004; Геодинамика..., 2006; Полин и др., 2014; Полин и др., 2022; и др.).

Исследования выполнены в рамках государственного задания Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

#### Литература:

Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России: в 2 кн. / под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 2. С. 573–981, [10 с.] + 5 п. л. цв. вкл. ISBN 5-8044-0634-5.

Даценко В.М. Петрогеохимическая типизация гранитоидов юго-западного обрамления Сибирской платформы // Материалы Второго Всероссийского петрографического совещания. Т. 2. Сыктывкар, 2000. С. 270–274.

Добрецов Г.Л., Добрецов Н.Л. К проблеме генезиса щёлочно-салических пород // Геология и геофизика. 1983. № 1. С. 69–74.

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., Глебовицкий В.А., Мицук В.В. и др. Двуэтапность становления щелочной вулканоплутонической формации в Кеткапско-Юнской магматической провинции Алданского щита: новые данные изотопной периодизации // ДАН, 2014. Т. 459. № 1. С. 67–72.

Полин В.Ф., Зверева Н.М., Травин А.В., Пономарчук А.В. Возраст золотого оруденения Кеткапско-Юнской магматической провинции, формационная принадлежность рудоносных комплексов и разновременность позднемезозойского магматизма в разных частях Алданского щита // Тихоокеанская геология, 2022. Т. 41. № 5. С. 3–19.

Симонов Д.А. Геодинамические обстановки проявления позднекайнозойского вулканизма Эгейско-Кавказского сегмента Альпийского складчатого пояса / Автореф. канд. дис-и. М.: МГУ, 1998. 27 с.

Leontev V.I., Skublov S.G., Shatova N.V. et al. Zircon U-Pb geochronology recorded Late Cretaceous fl uid activation in the Central Aldan Gold Ore District, Aldan Shield, Russia: First data // J. Earth Sci. 2020. V. 31, N 3. P. 481–491.

Pearce J.A., Harris N.B.W. and Tindl A.G. Trace element distribution diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // J. Petrol. 1984. V. 25. P. 956–983.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ЗОЛОТОНОСНОСТИ ПИРИТОВ ИЗ ПРОКСИМАЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ ОРОГЕННЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЯНО-КОЛЫМСКОГО МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОГО ПОЯСА (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

Полуфунтикова Л.И.<sup>1, 2</sup>, Фридовский В.Ю.<sup>1</sup>, Кудрин М.В.<sup>1</sup>, Гамянин Г.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН г. Якутск, Россия, 710933@list.ru <sup>2</sup>Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия, pli07@list.ru

<sup>3</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва, Россия, gamgen@mail.ru

Пирит является наиболее широко распространенным минералом орогенных золоторудных месторождений (OGD) Яно-Колымского металлогенического пояса (ЯКМП), расположенного в центральной части Верхоянско-Колымской складчатой области. Нашими





исследованиями (Fridovsky et al., 2020; Polufuntikova et al., 2021; Kudrin et al., 2021) и работами (Горячев и др., 2020; Соцкая и др., 2022) в проксимальных метасоматитах OGD ЯКМП и на удалении от них выделены 3 генерации пирита (Py1 – диагенетический, Py2 – метаморфический, Py3 – метасоматический). Изучение химического состава и текстурных характеристик пирита являются весьма полезными для изучения эволюции процессов минерализации Au в рудообразующих средах. Здесь мы представляем новые результаты исследования химического состава пирита из OGD ЯКМП, локализованных в верхнепермско-триасовых осадочных толщах (месторождения Мало-Тарынское, Бадран и Хангалас) и позднеюрских дайках комплекса малых интрузий (месторождения Вьюн и Шумный).

Изучение химического состава пирита проведено рентгеноспектральным методом (РСМ) на микроанализаторе Camebax-Micro по стандартной методике (аналитик Христофорова Н.В., ИГАБМ СО РАН), предел обнаружения 0,01%. Содержание золота в пиритах в порошковых мономинеральных образцах определялось методом атомноабсорбционного анализа на спектрометре МГА-1000 (ЛЮМЭКС, г. Санкт-Петербург) (аналитики Михайлов Е.И., Кычкина З.Д., Самсонова С.Г., Васильева А.С., ИГАБМ СО РАН), предел обнаружения 0.02 г/т.

Большинство проанализированных РуЗ имеют нестехиометрический состав (63% анализов Fe/S+As≠0.5) и содержат элементы-примеси: As, Co, Ni, Cu, реже Sb и Pb. Другие элементы присутствуют в количествах ниже предела обнаружения PCM анализа.

В метасоматическом пирите OGD в терригенных толщах As является основной примесью (от 0.31 до 3.16 мас. %) и для большинства (68 %) проанализированных зерен 0.5 мас. %  $<C_{As} < 1.5$  мас. %. В пиритах из даек As имеет наибольшие вариации содержания: от безмышьяковистых до  $C_{As}=2.03$  мас. % (месторождение Шумный) (рис. A). Общее содержание остальных элементов-примесей изменяется от 0.002 до 0.55 мас. %, но весь спектр фиксируется лишь в ~20% кристаллов. Преобладают зерна пирита, для которых  $\Sigma$ (Co, Ni, Cu, Sb, Pb) <0.15 мас. % (рис. Б). Концентрации этих элементов изменяются в больших пределах, значения коэффициента вариаций указывают на неоднородность выборки (V<sub> $\sigma$ </sub> от 38 % до 138 %). Распределение концентраций элементов-примесей в пиритах OGD из терригенных пород и из даек сопоставимы, но наблюдается ряд особенностей (рис. В). Для пиритов месторождения Бадран характерно некоторое увеличение концентрации Sb (до 0.21 мас. %), на месторождении Мало-Тарынское, примесь Sb ниже предела обнаружения (рис. В).

Для РуЗ месторождения Хангалас характерна примесь Рb (до 0.11 мас. %), ее повышенные концентрации приурочены к центральной части кристаллов. В нескольких кристаллах пирита из даек месторождений Вьюн и Шумный установлены повышенные концентрации Sb ( $C_{Sb} = 0.12$  мас. %), Cu и Ni ( $C_{Ni}$  до 3.52 мас. %; C<sub>Cu</sub> до 2.31мас. %). В пиритах из метасоматитов проявлена химическая зональность. Характерно зональное распределение As в кристаллах пирита; выделяется центральная ( $C_{As}$  до 3.07 мас. %), промежуточная ( $C_{As} < 2.0$  мас. %) и краевая ( $C_{As}$  до 2.20 мас. %) зоны. Концентрации Со могут заметно изменяться в объеме одного зерна. Повышенные концентрации Со характерны для центральной части кристаллов ( $C_{Co}$  до 0.22 мас. %). Повышенные концентрации Ni (до 0.46 мас. %) наблюдается по периферии зерен. Общая (эмпирическая) формула метасоматического пирита (РуЗ) из изученных OGD:

 $Fe_{0.98-1.08}(Ni_{0.0-0.01}Co_{0.0-0.01})S_{1.95-2.00}As_{0.01-0.05}.$ 

Микроэлементы в сульфидах могут встречаться в форме изоморфной структурносвязанной примеси и в виде самородных нано-/микровключений (Reich et al., 2005 и др.). Концентрации элементов-примесей и их корреляционные связи с основными элементами указывают на форму и условия их накопления в пирите, а также отражают эволюцию среды рудообразования.







**Рисунок.** Вариации содержаний и особенности соотношений между элементами в пиритах разных генераций на изученных золоторудных месторождениях ЯКМП:

А – тройная диаграмма As– Co+Ni– Cu+Sb, РуЗ Б – содержание  $\sum$ (Co, Ni, Cu, Sb, Pb), Ру1-2 – диагенетический/метаморфический; Ру3-SH – пиритЗ из осадочных пород, Ру3-IH – пиритЗ из даек; В – распределение элементов-примесей в Ру; Г – тройная диаграмма As– Fe– S, пиритЗ. Пять различных тенденций замещения As → S: As<sup>1-</sup> изоморфные замещения в Ру3, нановключения As<sup>0</sup>; As →Fe: As<sup>2+</sup> изоморфные замещения в Ру3; As<sup>3+</sup> изоморфные замещения в Ру3 и двухвалентные металлы (Me<sup>2+</sup>), изовалентно замещающие Fe (Co, Ni, Cu) (Roma'n et al., 2019); Д-Ж – графики, показывающие взаимосвязь в РуЗ между концентрацией: Д – Ni и Co, E – As и Au, Ж – Co и Au.





Для РуЗ из месторождений в терригенных толщах (Мало-Тарынское, Бадран, Хангалас) и месторождений в дайках (Вьюн, Шумный) характерна нестехиометричность составов (S/Fe≠2.00). Соотношение S/Fe изменяется на отдельных месторождениях в больших пределах (Вьюн S/Fe=1.87-2.04; Бадран S/Fe=1.88-2.09). Полученные результаты РСМ анализа Ру3 отличаются от расчетных значений (Fe=46.547 мас. % и S=53.453 мас. %) и указывают на наличие вакантных позиций в структуре пирита, которые занимают элементы-примеси. В большинстве анализов пириты обеднены серой, недостаток которой восполняется As<sup>1-</sup>, но мышьяк может в кристаллической решетке замещать Fe  $(As^{2+} and As^{3+})$  или находится в виде нановключений  $(As^{0})$ . Главным механизмом включения в состав пирита Co, Ni, Cu, Sb, Pb ( $Me^{2+}$ ) является изоморфное замещение Fe (Roma´n et al., 2019 и ссылки в ней). Тройная диаграмма As-Fe-S демонстрирует возможные варианты вхождения микроэлементов в состав пирита (рис. Г). Отрицательная корреляция между концентрациями элементов также подтверждает изоморфные замещения. Наиболее ярко это проявлено для пары S-As: повышенные содержания As характерны для пиритов с недостатком серы, для всей выборки rs-As = -0.68 и увеличивается на отдельных объектах (Мало-Тарынское, rs-As = -0.77; дайки месторождения Вьюн, rs-As = -0.80). Корреляционные связи между Fe, S и другими элементами-примесями изменчивы и в большей степени проявляются на отдельных объектах (Мало-Тарынское, rs-cu = -0.54; Шумный, rFe-cu = -0.65).

В качестве индикатора золотоносности пиритов наиболее информативной является примесь As. Ряд исследователей, анализируя изменения формы и концентрации As в пирите из золоторудных месторождений различных типов, предлагают использовать их для объяснения эволюции гидротермальной системы. Химическая зональность распределения As в пиритах может быть результатом физико-химических изменений в составе рудообразующего флюида и влияния магматических источников (Deditius et al., 2009). На изученных месторождениях в РуЗ установлена высокая степень корреляции Au и As (r<sub>Au-As</sub> до 0.9). Таким образом, можно предположить, что распределение Аи в пирите, как и распределение As носит зональный характер, а повышенные содержания Au локализуются в центральной и краевых частях кристаллов пирита. В графике соотношения Au и As Py3 изученных месторождений OGD обоих типов располагаются ниже линии насыщения Au:  $C_{Au}=0.02\times C_{As}+4\times 10^{-5}$  (рис. Е) (Reich et al., 2005). Золотоносность пирита на этих объектах варьирует от 5.1 г/т (Мало Тарынское) до 159.5 г/т (Вьюн), вместе с тем, наблюдения микровключений самородного золота носят единичный характер (м-ние Хангалас) (Kudrin et al., 2021). Описанное указывает на преобладание структурно-связанной формы золота Au<sup>+</sup> в Ру3.

Еще одним важным индикатором для определения условий образования и генезиса пирита являются вариации содержаний Со и Ni и значений соотношения Ni/Co. Как на золоторудных месторождениях в терригенных толщах (Мало-Тарынское, Бадран и Хангалас), так и в дайках (Вьюн, Шумный) между Co, Ni and Fe наблюдаются обратные корреляционные связи различной степени от умеренной (r = -0.3 - -0.5) до средней (r = -0.65). Отношение Ni/Co в Py3 на изученных объектах изменяется в широких пределах (0.1-19.1), но в большинстве анализов  $C_{Co}>C_{Ni}$  и в 90 % анализов 10.0>Ni/Co>0.1, что характерно для гидротермального отрицательно заряженного пирита с высокой проводимостью (p-тип) (Large and Maslennikov, 2020 и ссылки в ней) (рис. Д). На изученных объектах в золотоносном пирите наблюдается обратная корреляционная связь между Co и Au (рис. Ж), что отражает повышеную золотоносность пирита p-типа с низким содержанием Co.

В результате проведенных исследований выявлены особенности распределения микроэлементов в пиритах из проксимальных метасоматитов OGD ЯКМП. Сходный микроэлементный состав РуЗ из месторождений в терригенных толщах (Мало-Тарынское, Бадран и Хангалас) и месторождений в дайках (Вьюн и Шумный) свидетельствуют об их формировании в ходе одного гидротермального события. Вариации содержаний ряда





элементов и их взаимосвязи с Au указывают на преобладание структурно-связанной формы Au<sup>+</sup> и зависимости его концентраций от типа проводимости пирита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке по плану НИР ИГАБМ СО РАН.

#### Литература:

Горячев Н.А., Соцкая О. Т., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.И., Горячева Е.М., Семышев Ф.И., Бердников Н.В., Малиновский М.А., Альшевский А.В. О сульфидной минерализации зон крупных разломов Яно-Колымского орогенного пояса. Вестник СВНЦ ДВО РАН, 2020, № 1, с. 11–29

Соцкая О.Т., Семышев Ф.И., Малиновский М.А., Альшевский А.В., Ливач А.Э., Горячев Н.А. Пирит зон сульфидизации терригенных комплексов Яно-Колымского орогенного пояса (Северовосток России): генерации, типохимизм, минеральные ассоциации Вестник СВНЦ ДВО РАН, 2022. № 1. С. 14–30.

Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Kesler, S.E., 2009. Nanoscale "liquid" inclusions of As-Fe-S in arsenian pyrite. Am. Mineral. 94, 391–394.

Fridovsky V.Yu., Polufuntikova L.I., Tarasov Ya.A. Mineralogy, geochemistry and localization of regional pyritization zones – constraints from early mesozoic deposition in the Chay–Yureya fault of the Kular-Nera terrane, NE Russia. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2020. C. 012016.

Kudrin, M.V.; Fridovsky, V.Y.; Polufuntikova, L.I.; Kryuchkova, L.Y. Disseminated Gold–Sulfide Mineralization in Metasomatites of the Khangalas Deposit, Yana–Kolyma Metallogenic Belt (Northeast Russia): Analysis of the Texture, Geochemistry, and S Isotopic Composition of Pyrite and Arsenopyrite. Minerals. 2021, 11, 403.

Large, R.R.; Maslennikov, V.V. Invisible Gold Paragenesis and Geochemistry in Pyrite from Orogenic and Sediment-Hosted Gold Deposits. Minerals 2020, 10, 339.

Polufuntikova L.I., Fridovsky, V.Y., Tarasov Ya.A., Kudrin, M.V. Multistages mineralization and transformation of terrigenous rocks in the Vyun ore field, Yana-Kolyma metallogenic belt, Northeast Asia: insight from the sedimentary, diagenetic and hydrothermal sulfides and geochemistry of ore-hosting rocks. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. C. 012041.

Reich, M.; Kesler, S.E.; Utsunomiya, S.; Palenik, C.S.; Chryssoulis, S.L.; Ewing, R.C. Solubility of gold in arsenian pyrite. Geochim. Cosmochim. Acta. 2005, 69, 2781–2796.

Roma´n N., Reich M., Leisen M., Morata D., Barra F., Deditius A.P. (2019) Geochemical and microtextural fingerprints of boiling in pyrite. Geochimica et Cosmochimica Acta 246, 60–85.

## РАДИОАКТИВНО-РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ СРЕДНЕ-ПОЗДНЕТРИАСОВАЯ ШОШОНИТ-ЛАТИТОВАЯ ВУЛКАНО-ПЛУТОНИЧЕСКАЯ АССОЦИАЦИЯ ГОР БЫРРАНГА: РЕЗУЛЬТАТ ПЛЮМОВЫХ ИЛИ НАДСУБДУКИОННО-КОЛЛИЗИОННЫХ СОБЫТИЙ НА ТАЙМЫРЕ?

# Проскурнин В.Ф.<sup>1</sup>, Романов А.П.<sup>2</sup>, Ладыгин С.В.<sup>2</sup>, Проскурнина М.А.<sup>1</sup>, Петров О.В.<sup>1</sup>, Ремизов Д.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский геологический институт (ВСЕГЕИ), г. Санкт-Петербург, Россия, vasily\_proskurnin@vsegei.ru; <sup>2</sup>Красноярский научно-исследовательский институт геологии и минерального сырья,

г. Красноярск, Россия

В пределах Таймыра широко проявлен посттрапповый (ранне-позднетриасовый) магматизм. Он характеризуется развитием интрузий пестрого состава: от шрисгеймитов, шонкинитов, монцогаббро до умереннощелочных и щелочных сиенитов, кварцевых сиенитов и монцогранитов, гранит-порфиров, от известково-щелочных лампрофиров, лампроитов до алмазоносных альнеитов, «коровых» карбонатитов и флюидно-эксплозивных брекчий. Особое значение интрузиям пестрого состава придается в связи с их рудогенерирующей ролью и ассоциацией с ними алмазоносного, титаномагнетитового,





радиоактивно-редкоземельного, флюорит-баритового, вольфрам-молибденового, медномолибден-порфирового, серебро-свинцово-цинкового и золото-сурьмяно-ртутномышьякового оруденения. При проведении мелкомасштабных геологосъемочных работ (2004–2017 гг.) и создании Госгеолкарт-1000 (третьего поколения) выделено одиннадцать ареалов развития интрузий пестрого состава (Проскурнин и др., 2019).

Настоящее сообщение посвящено Аятаринско-Дикарабигайскому ареалу, для которого получены новые изотопно-геохронологические и геохимические данные, позволившие объединить трахиты аятаринской свиты (ранее считавшихся самыми северными кислыми эффузивами траппов раннего триаса Восточной Сибири) и сиениты дикарабигайского комплекса в единую средне-позднетриасовую вулкано-плутоническую асссоциацию шошонит-латитового геохимического типа, сопровождающуюся радиоактивно-редкоземельным оруденением (Государственная..., 2016).

Аятаринская свита впервые закартирована Г.И. Степановым в 1963 г. как толща трахитов. Как свита, согласно залегающая на бетлингской свите базальтов (траппах), выделена Н.Н. Нагайцевой (Решения 3-го...,1981). Определения возраста кислых лав калий-аргоновым методом в 160–180 млн лет позволили ряду исследователей рассматривать их как интрузии, внедрившиеся в юрское время (Вавилов и др., 1990). Свита развита в бассейне рр. Аятари, Дюмталей и оз. Пемпил. Она сложена в основном покровами трахитов, в подчинённом количестве встречаются трахиандезиты, трахириодациты, трахиандезибазальты, трахибазальты. В меньшей степени присутствуют трахириолиты, туфы трахириолитов и трахибазальтов. Мощность аятаринской свиты достигает 550 м.

Дикарабигайский комплекс габбро-монцонит-сиенитовый выделен Н.Н. Нагайцевой и Е.Н. Ленькиным в 1985 г. Он включает три крупных (до 25 км<sup>2</sup>) массива (Дикарабигайский, Нижнекыйдинский и Верхнекыйдинский), а также ряд мелких тел, обнаруженных в районе рек Дептумала и Митыринирку. Массивы были обнаружены и нанесены на карты Л.С. Пузановым в 1952 г., Н.Э. Губаревой, О.Т. Преображенской в 1953 г. Первые подробные сведения о них приведены в работе М.Г. Равича и Л.А. Чайки (1959), посвященной малым интрузиям хребта Бырранга. Впервые наличие рудопроявлений радиоактивно-редкоземельного типа в Нижнекыйдинском массиве было установлено С.А. Гулиным и Г.А. Ковалевой в 1961 г., в Дикарабигайском массиве – А.П. Ивановым в 1962 г. Интрузии прорывают стратифицированные образования от девона до нижнего триаса. Гальки сиенитов обнаружены в нижнемеловых отложениях Енисей-Хатангского прогиба. Характерна пространственная приуроченность сиенитовых интрузий к восточной периферии аятаринского поля трахитов. Они дискордантны по отношению к пликативным структурам северо-восточного простирания и контролируются зонами разрывных нарушений северо-западного простирания. Массивы многофазны, слагаются: монцогаббро, эссекситовыми габбро, монцогаббродиоритами, монцодиоритами (1 фаза), сиенитами, монцонитами (2 фаза, главная), граносиенитами, граносиенит-порфирами (поздняя фаза), сиенитовыми аплитами, пегматоидными сиенитами, карбонатитами (жильно-дайковая фация). В экзоконтакте (до 0,3 км) отмечаются кордиерит-андалузитовые и биотитплагиоклазовые роговики. Метасоматические преобразования характеризуются процессами альбитизации, актинолитизации, хлоритизация, скаполитизации, сульфидизации и карбонатизации, баритизации, флюоритизации, серицитизации, гематитизации.

По химическому составу эффузивные и интрузивные породы принадлежат серии умереннощелочных пород калиево-натриевого типа щелочности. По содержанию K<sub>2</sub>O в породах они относятся к серии шошонит-латитовых пород по (Gill, 1981) и характеризуются повышенной щелочностью от 9,5 до 10,9% при K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O, равном 0,9–1,4 и низкой титанистостью от 0,56 до 1,38 %. По индексу Шенда (соотношению ANK и ACNK) породы металюминиевые, без избытка глинозема, по FeO<sub>общ</sub>/(FeO<sub>общ</sub>+MgO) интрузивные породы магнезиальные, трахиты – железистые. По соотношению индекса MALI





(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O-CaO) и SiO<sub>2</sub> породы принадлежат щелочной серии, на диаграмме AFM так же демонстрируют известково-щелочной тренд дифференциации. На диаграмме Ta/Yb-Th/Yb (Pearce,1983) фигуративные точки составов эффузивов и интрузий лежат в поле шошонитов.

Геохимические и геохронологические исследования выполнены для двух образцов эффузивных пород, отобранных на междуречье Верхей Таймыры и Аятари из низкотитанистых трахитов (ВТ-43) и трахиандезитов (ВТ-43-1), и трех образцов интрузивных – из крупнозернистых пироксен-амфиболовых сиенитов Нижнекыйдинского массива (ВТ-34, ВТ-35, ВТ-35-1).

Характер распределения РЗЭ в интрузивных и эффузивных породах по отношению к хондриту в породах однообразный, круто наклоненный в сторону тяжелых РЗЭ с хорошо выраженным фракционированием в интрузивах ((La/Lu)<sub>n</sub>=21–51), менее в эффузивах ((La/Lu)<sub>n</sub>=16). Все породы обогащены легкими редкими землями и характеризуются слабовыраженной либо не выраженной Еu-аномалией (Eu/Eu\*=0,9–1,2 для интрузий, Eu/Eu\*=0,77–0,81 для эффузивов), сходный с распределением РЗЭ в базальтах океанических островов (OIB).

Сиениты и трахиты по распределению редких и редкоземельных элементов на спайдерграмме отличаются повышенным содержанием крупноионных элементов (Rb, Ba, Th, U, K), наличием отрицательной Ti-Ta-Nb аномалии (в меньшей мере для эффузивов) и пониженными количествами Ni, Cr относительно базальтов COX. Эти характеристики интрузий и эффузивов Аятаринско-Дикарабигайского ареала свидетельствуют об однородности глубинного мантийного источника магмогенерации и о наличии надсубдукционной компоненты в процессе магмообразования. В целом породы вулкано-плутонической ассоциации по своим характеристикам относятся к латитовому геохимическому типу гранитоидов по (Taycony, 1977), высокоВаSr гранитам по (Fowler, Henney 1996) или шошонитовым гранитам по (Jiang, 2012).

Для определения возраста формирования эффузивов аятаринской свиты (2 пробы) и интрузий сиенитов дикарабигайского комплекса (3 пробы) в ЦИИ ВСЕГЕИ было произведено U-Pb (SIMS SHRIMP) датирование цирконов (по 10 зерен в пробе), которые были выделены с помощью тяжёлых жидкостей и магнитной сепарации. Все погрешности приведены для доверительного интервала  $2\sigma$ . Зёрна циркона идиоморфные и субидиоморфные, дипирамидально-призматические с ровными поверхностями граней. Катодолюминесцентные фотографии демонстрируют концентрическую зональность роста, зачастую в комбинации с секториальной. Явных унаследованных ядер и кайм нарастания или рекристаллизации не выявлено. Морфологические и структурные характеристики предполагают магматический генезис данных цирконов. Результаты U-Pb датирования цирконов уложились в интервал 8 млн лет среднего-позднего триаса: для Аятаринских трахитов получен конкордантный возраст – 238±2 (BT-43) и 236±3 (BT-43-1) млн лет; для Нижнекыйдинских сиенитов – 244.4 ±2.0 (BT-35), 243.4 ±2.0 (BT-35-1), 237 ±1 (BT-34) млн лет. Излияние лав приходится на границу ладина и карния.

Модельный возраст протолита сиенитов (BT-35) по Sm-Nd валовому анализу при  $^{147}$ Sm/ $^{144}$ Nd=0,0828 составляет T<sub>DM</sub>2=1945 млн лет. Отрицательная величина єNd (-14,5) и высокие значения  $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr (0,708231) в породах свидетельствует о значительной роли контаминации родоначальных магм верхнекоровым материалом. Постскладчатый характер излияния лав и внедрения интрузий в совокупности с изотопно-геохимическими данными свидетельствуют о плавлении палеоостроводужного субстрата нижнего протерозоя при влиянии однородного плюмового источника в среднем-позднем триасе, который можно связать с эволюцией Горячего пятна Таймыра (Проскурнин и др., 2019).

Рудоносность массивов дикарабигайского комплекса определяется радиоактивноредкоземельным оруденением, которое локализовано в существенно пирит-магнетитовых и гетит-колчеданных телах и представлено оруденением вкрапленного и штокверкового





типа в сиенитах, альбититах, реже карбонатитах (Н.К.Шануренко, 1979). Комплекс элементов, перспективных на рудные концентрации, представлен U, Th и P3Э. Состав руд с P3Э лантан-цериевый, с резко подчиненным количеством тяжелых P3Э и иттрия. Элементами-спутниками являются Ba, Sr, Mo, Cu, Ni, Co, Pb, Zn, F, S, P, иногда B, Be. B более изученной северной половине Нижнекыйдинского массива выявлены три крупных проявления – «Туманное», «Снежное», «Воробьиное перо». Оруденение обусловлено обогащением сиенитов ортитом, титанитом, магнетитом, цирконом, флюоритом, апатитом, реже отмечаются торит, браннерит, уранинит, урановая чернь, ураносодержащий ильменит, камотоит, бритолит, паризит, бастнезит, алланит. Кроме того, нами выявлены проявления с молибденит-гематитовой и полиметаллической минерализацией. Концентрации U-0,1–0,4 % и Th – 0,1–0,5 % весьма обычны для рудных тел. Суммарное содержание P3Э достигает 3–6 %.

Таким образом, выделяется единая средне-позднетриасовая радиоактивноредкоземельная рудно-магматическая система, связанная с Аятаринско-Дикарабигайской шошонит-латитовой вулкно-плутонической ассоциацией. Изотопно-геохимические данные свидетельствуют о влиянии однородного посторогенного плюмового источника в среднемпозднем триасе.

Работа подготовлена при финансовой поддержке Роснедра по Государственному контракту № АМ-02-34/14 от 10.06.2013 г.

### Литература:

Вавилов М.Н., Куликова Н.К., Головин С.В., Егоров А.Ю. Стратиграфия триасовых отложений Центрального Таймыра // Био- и литостратиграфия мезозоя нефтегазоносных районов СССР. Л.: ВНИГРИ. 1990. С. 4–14

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Таймыро-Североземельская. Лист S-46 – Тарея. Объяснительная записка. Отв. ред. Н.Н. Нагайцева // СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016. 490 с. + 23 вкл. (Минприроды России, Роснедра, ФГУП «ВСЕГЕИ», ГПКК «КНИИГиМС»).

Проскурнин В.Ф., Петров О.В., Проскурнина М.А., Салтанов В.А., Лохов Д.К. Раннекиммерийский посттрапповый магматизм Центрального сектора Арктики России (проблемы триасового орогенеза и горячего пятна Таймыра) // Проблемы тектоники континентов и океанов. Материалы LI (51-м) Тектонического совещания. Т.2 М.: ГЕОС, 2019. С. 144–147

Решения 3-го Межведомственного регионального стратиграфического совещания по мезозою и кайнозою Средней Сибири (Новосибирск, 1978 г.). Новосибирск, 1981, 90 с.

Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М., Наука, 1977. 278 с.

Шануренко Н.К. Флюоритовое оруденение Быррангской структурно-металлогенической зоны // Геология и рудоносность Таймыро-Североземельской складчатой области. Л.: НИИГА, 1979. С. 66–73.

Fowler M.B., Henney P.J. Mixed Caledonian appinite magmas: implications for lamprophyre fractionation and high Ba-Sr granite genesis // Contrib Miner Petrol. 1996. V. 126. P. 199–215.

Gill J. B. Orogenic Andesites and Plate Tectonics // Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag. 1981. V. 16. xiv + 390 p.

Jiang Y.-H., Liu Z., Jia R.-Y. et al. Miocene potassic granite-syenite association in western Tibetan Plateau: implications for shoshonitic and high Ba-Sr granite genesis // Lithos. 2012. V. 134–135. P. 146–162.

Pearce J.A. Role of the Sub-Continental Lithosphere in Magma Genesis at Active Continental Margins. In: Hawkesworth, C.J. and Norry, M.J., Eds., Continental Basalts and Mantle Xenoliths, Shiva Cheshire, UK. 1983. P. 230–249.





## СРЕДНЕ-ПОЗДНЕТРИАСОВЫЙ ЛАТИТОВЫЙ МАГМАТИЗМ ЦЕНТРАЛЬНОГО ТАЙМЫРА НА ПРИМЕРЕ ВЕРХНЕТАРЕЙСКИХ ГРАНИТОИДОВ

## Проскурнина М.А.

### Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им А.П. Карпинского, г. Санкт-Петербург, Россия, Maria\_Kurochkina@vsegei.ru

На Центральном Таймыре, на междуречье Шары, Тареи в Северо-Быррангской структурно-формационной зоне, среди вендско-среднепалеозойских отложений известен Верхнетарейский ареал средне-позднетриасовых тел (Государственная, 2000). Он входит в число 11-ти ареалов развития раннемезозойского магматизма на Таймыре и Северной Земле.

Первое упоминание о Верхнетарейских интрузиях, их петрографическое описание и химический состав приводятся в записке к Госгеолкарте-200 листов S-46-VII-XVI (Государственная, 1998). Другие ареалы, в разных частях Таймыра, были описаны М.Г. Равичем и Л.А. Чайкой (1955), А.М. Даминовой (1963), С.А. Гулиным (1985), А.П. Романовым (2002), В.А. Верниковским и др. (2001), В.Ф. Проскурниным (2010, 2020) и др. На современном уровне, с использованием точных аналитических методов, в рамках создания Госгеолкарты-1000 листа S-46, породы одного из массивов Верхнетарейского ареала изучаются впервые.

Верхнетарейский ареал сложен двумя узлами интрузий и многочисленными дайками гранит-порфиров и лампрофиров северо-восточного простирания, приуроченными к указанным интрузивам. Каждый из узлов сложен 3-мя мелкими (до 2 км<sup>2</sup>) телами, первый расположен в верховьях р. Шара (выс. отм. 525 м), второй – в районе р. Белая.

По минеральному составу породы относятся к биотит-амфиболовым гранитпорфирам и биотит-амфиболовым кварцевым сиенит-порфирам. Структура пород гипидиоморфнозернистая, порфировидная, лампрофировая, обусловленная наличием более крупных идиоморфных вкрапленников полевых шпатов (соотношение плагиоклаза и калишапата равное) и темноцветных минералов на фоне мелкозернистой основной массы. Плагиоклаз зональный, олигоклаз-андезинового состава, калишпат - существенно калиевый, с примесями BaO, FeO, количество кварца в гранит-порфирах достигает 20–30 %. Амфибол идиоморфный, по составу соответствует паргаситу и эдениту, биотит идиоморфный, плеохроирует в коричневых тонах, слабо хлоритизирован, по составу существенно магниевый (Flog<sub>49–55</sub>Ann<sub>26–29</sub>). Менее других темноцветных в породах развит диопсид (до 5 %). Из вторичных минералов развит альбит, хлорит, серицит. Акцессорные минералы представлены апатитом, магнетитом, титанитом, перовскитом, цирконом, ильменитом.

По химическому составу гранит-порфиры и кварцевые сиенит-порфиры – это кислые породы, умереннощелочные, калиевого и калиево-натриевого типов щелочности (K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O 0,8–1,7), низкотитанистые (0,1–0,4 % TiO<sub>2</sub>). По содержанию K<sub>2</sub>O они относятся шошонит-латитовым (Gill,1981), высококалиевым И породам к являются индексу Шенда магнезиальными металюминиевыми по И ПО соотношению FeOобщ/(FeOобщ+MgO).

Характер распределения РЗЭ в породах по отношению к хондриту – выраженно фракционированный (La/Lu)<sub>n</sub>=12–19, с обогащением легкими редкими землями и слабо выраженной Eu-аномалией, сходный с распределением РЗЭ в базальтах океанических островов. Распределение элементов на спайдерграмме отличается повышенными значениями крупноионных элементов (Rb, Ba, Th, U, K) и присутствием отрицательной Ti-Ta-Nb аномалии. По указанным петрогеохимических характеристикам Верхнетарейские кварцевые сиенит-порфиры и гранит-порфиры очень близки монцогаббро-монцонит-




ареала кварцевосиенитовой серии Беспамятнинского Северного Таймыра [Проскурнина,2019]. Породы обоих ареалов принадлежат геохимическому типу гранитоидов латитового ряда по Л.В. Таусону (1977). В зарубежной литературе этот тип пород выделяется в пятый, кроме 4-х «классических», тип гранитоидов – шошонитовый (Jiang et al., 2002) либо относится к «HiBaSr», или высокобарий-стронциевым, гранитоидам, согласно другим геологам (Tarney, Jones, 1994; Fowler, Henney, 1996). Этот вывод подтверждается также сериальными диаграммами Пирса (1981) Та/Уb-Се/Уb и Та/Уb-Th/Yb, на которых фигуративные точки составов изученных пород лежат в поле шошонитов.

На дискриминационных диаграммах Дж.Пирса с соавторами (1984) фигуративные точки составов пород лежат в поле островодужных гранитов, на диаграммах Великославинского (2003), Батчелора и Боудена (1985) – в полях коллизионных и постколлизионных гранитов.

Из умереннощелочных гранит-порфиров (пр. 204144/10) Верхнетарейской интрузии по 10 зернам циркона в ЦИИ ВСЕГЕИ (SIMS SHRIMP) был определен возраст магматической кристаллизации пород – 233±1 млн лет, отвечающий среднему триасу.

Отрицательная величина єNd (-8,5÷-9,6) в породах свидетельствует о значительной роли контаминации родоначальных магм коровым материалом.

С Верхнетарейскими массивами биотит-амфиболовых кварцевых сиенит-порфиров и гранит-порфиров связано одноименное проявление золотосодержащих медно-порфировых и скарновых руд (Проскурнин и др. 2020).

### Литература:

Великославинский С.Д. Типизация кислых магматических пород ведущих геодинамических обстановок // Петрология. 2003. Т. 11. № 4. С. 363–380.

Верниковский В.А., В.Л. Пиис, А.Е. Верниковская, А.П. Романов, Д.Дж. Джи, А.В. Травин. Раннетриасовые А-граниты Таймыра – результат Северо-Азиатского суперплюма // Доклады РАН. 2001. Т.380. №1. С.87–93.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (новая серия). Лист S-44-46 – Усть-Тарея. Объяснительная записка // Науч. ред. Ю.Е. Погребицкий, Б.Г. Лопатин. Изд. ВСЕГЕИ, СПб., 2000. 251 с.+3 вкл.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200000. Серия Таймырская. Листы: S-46-VII-VIII (р. Непонятная, S-46-IX-X (исток р. Шренк), S-46-XI-XII (р. Тихая), S-46-XIII-XIV (оз. Сожаления), S-46-XV-XVI (гр. Геологическая). Объяснительная записка. // В.В. Беззубцев, И.И. Курбатов, О.А. Невьянцев. М., 1998. 207 с.

Гулин С.А., Говердовская Т.Г. Формационная принадлежность субщелочных малых интрузий Западного Таймыра // Рудномагматические комплексы северо-запада Сибирской платформы и Таймыра. Сб. научных трудов. Ленинград. 1985. С. 130–137.

Даминова А.М. Щелочные горные породы Центрального Таймыра // Труды университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы. Геология, горное дело и геодезия. Т.З. Вып. 1. С. 3–48. М. 1963.

Проскурнин В.Ф., Петров О.В., Гавриш А.В., Падерин П.Г., Мозолева И.Н., Петрушков Б.С., Багаева А.А. Раннемезозойский пояс карбонатитов полуострова Таймыр // Литосфера. 2010. № 3, с. 95–102.

Проскурнин В.Ф., Петров О.В., Романов А.П., Курбатов И.И., Гавриш А.В., Проскурнина М.А. Центрально-Арктический золотосодержащий медно-молибден-порфировый пояс // Регион. геология и металлогения. 2020, № 85, с. 31–49.

Проскурнина М.А., Проскурнин В.Ф., Ремизов Д.Н., Ларионов А.Н. Кольцевые интрузивы Беспамятнинского ареала: проявления шошонит-латитового магматизма на Северном Таймыре // Региональная геология и металлогения. 2019. № 79. С. 5–22.

Равич М.Г., Чайка Л.Г. Малые интрузии хребта Бырранга // Л., 1959. 148 с. (тр. НИИГА, т. 88). Романов А.П. Лампроиты и кимберлиты Горного Таймыра //Российская Арктика: геологическая история, минерагения, геоэкология. Гл. редакторы Д.А. Додин, В.С. Сурков. СПб, ВНИИОкеангеология, 2002. с. 291–299.





Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М., Наука, 1977. 278 с.

Batchelor R.A., Bowden P. Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters // Chemical Geology. 1985. V. 48. P. 43–55.

Fowler M.B., Henney P.J. Mixed Caledonian appinite magmas: implications for lamprophyre fractionation and high Ba-Sr granite genesis // Contrib Miner Petrol. 1996. V. 126. P. 199–215.

Gill J. B. Orogenic Andesites and Plate Tectonics // Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag. 1981. V. 16. xiv + 390 p.

Jiang Y.-H., Liu Z., Jia R.-Y. et al. Miocene potassic granite-syenite association in western Tibetan Plateau: implications for shoshonitic and high Ba-Sr granite genesis // Lithos. 2012. V. 134-135. P. 146–162.

Pearce, J.A. Role of the Sub-Continental Lithosphere in Magma Genesis at Active Continental Margins. In: Hawkesworth, C.J. and Norry, M.J., Eds., Continental Basalts and Mantle Xenoliths, Shiva Cheshire, UK. 1983. P. 230–249.

Tarney J., Jones C.E. Trace elements geochemistry of orogenic igneous rocks and crustal growth models // Journal of the Geological Society. London. 1994. V. 151. Pp. 855–868.

## СПЕКТРЫ ДИПОЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ В CdF<sub>2</sub>

#### Раджабов Е.А., Козловский В.А.

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

Оптические и диэлектрические свойства примесных центров во фториде кадмия изучены в значительно меньшей степени, чем в родственных материалах со структурой флюорита. Целью проводимых исследований является изучение оптических и диэлектрических свойств дипольных центров в кристаллах CdF<sub>2</sub> с примесью трехвалентных металлов.

При попадании трехвалентного иона лантаноида или ионов In<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> на место двухвалентного кадмия, зарядовая компенсация осуществляется междоузельным ионом фтора. Вращение междоузельного фтора вокруг трехвалентного лантаноида приводит к появлению пика диэлектрических потерь при частотах около 100 герц при комнатной температуре (рис. 1). С повышением температуры максимум пика смещается в высокочастотную область (см. рис.1). График логарифма частоты пика от обратной температуры дает линейную зависимость, наклон которой позволяет определить энергию переориентации диполя равную около 0.6 эВ. Полученная энергия есть энергия перескока междоузельного иона фтора в другое междоузлие около трехваллентного металла. Близкие энергии перескока междоузельника в CdF<sub>2</sub> получены для трехвалентных ионов Tm, Yb, In, Ga. Ранее поворот диполей в CdF2-Me<sup>3+</sup> исследовался по токам термодеполяризации (Capelletti et.al. 1973). Изучение диполей по спектрам диэлектрических потерь проведено нами впервые. В кристаллах щелочных галоидов поворот диполей приводил к появлению пика потерь с максимумом тангенса потерь на уровне 10<sup>-3</sup> (Gummer G.1968). В кристаллах CdF<sub>2</sub>, CeF<sub>3</sub> (и ранее в LaF<sub>3</sub> (Раджабов и др. 2017)) пик дипольных потерь на несколько порядков больше. По всей вероятности, это связано с высокой подвижностью анионов в этих кристаллах.

Кристаллы  $CdF_2$ -TmF<sub>3</sub> выращенные в сильно восстановительной атмосфере имели синий цвет, что вызвано появлением интенсивной полосы поглощения в дальней инфракрасной области около 1200 см<sup>-1</sup>. Хвост этой полосы тянется до видимой области спектра и вызывает синюю окраску кристалла. При этом кристалл  $CdF_2$  приобретает значительную электронную проводимость за счет образования мелких электронных ловушек. Перевод  $CdF_2$ -Me<sup>3+</sup> в полупроводниковое состояние происходит также при





прогреве кристалла в парах кадмия в высоком вакууме при температуре 300–600 °C (Prener et.al. 1963).



Рисунок 1. Частотные зависимости тангенса потерь CdF<sub>2</sub>-GaF<sub>3</sub> при указанных температурах.

Прогрев в парах металла приводит к образованию в кристалле анионных вакансий и электронов. Электроны захватываются трехвалентным металлом, а зарядокомпенсирующие междоузельники фтора попадают в анионные вакансии. Особенностью зонной структуры CdF<sub>2</sub> является глубокое положение дна зоны проводимости относительно уровня вакуума около 4 эВ, тогда как в других щелочноземельных фторидах эта величина около 1 эВ. Это приводит к тому, что электрон не захватывается на состояния Me<sup>3+</sup>, а располагается около иона на мелком водородоподобном уровне большого радиуса.

При нагревании окрашенных кристаллов CdF<sub>2</sub> происходит восстановление исходного состояния (Szadkowski et.al. 1977). Мы исследовали процесс восстановления подробно. Термическое обесцвечивание окрашенного кристалла CdF<sub>2</sub>-Tm происходит в интервале температур 400–500°C. При последовательном увеличении температуры прогрева происходит постепенное разрушение инфракрасной полосы поглощения (рис. 2) и визуальное обесцвечивание кристалла.

Поскольку измерение спектров поглощения проводилось через одинаковые температурные интервалы и выдержка при каждой температуре была одной и той же (см. рис. 2), то кривую термообесцвечивания можно описать формулой уменьшения концентрации электронов в ловушках для линейного нагрева:

 $N = N_0 \exp(-v_0/b \int \exp(-E/kTdT))$ 

Где N – количество электронов в ловушках,  $v_0$  – частота нулевых колебаний, b – скорость нагрева, E – энергия выхода из ловушки, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, а интеграл берется от T<sub>0</sub> до текущей температуры T. Расчетная кривая термообесцвечивания хорошо согласуется с экспериментальными значениями при глубине ловушки 1.8 эВ и частотном факторе  $3*10^{11}$  с<sup>-1</sup> (рис. 3). Несомненно, полученная энергия активации не связана с выходом электрона из ловушки в зону проводимости (это энергии порядка 0.1 эВ). Эта энергия также значительно больше энергии миграции междоузельного фтора, которая, как установлено по диэлектрическим потерям, менее 1 эВ. Поскольку при окрашивании кадмий из газовой фазы достраивается в решетку, то при термическом обесцвечивании должен происходить процесс ухода избыточного кадмия с поверхности.







Рисунок 2. Спектры поглощения CdF<sub>2</sub>-TmF<sub>3</sub> после прогрева при указанных температурах.



Рисунок 3. Термическое обесцвечивание инфракрасного поглощения CdF<sub>2</sub>-TmF<sub>3</sub>.

Можно предположить следующий процесс обесцвечивания – при высокой температуре часть захваченных электронов находится в зоне проводимости, около Me<sup>3+</sup>. Происходит спонтанный выход соседнего фтора в междоузлие с образованием нейтрального дефекта Me<sup>3+</sup>-F<sub>i</sub><sup>-</sup>. Получившаяся анионная вакансия мигрирует к поверхности, и происходит испарение одного иона кадмия. Лимитирующим процессом при окрашивании и обесцвечивании, по-видимому, является процесс сорбции (или десорбции) кадмия.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту РАН 0284-2021-0004.

#### Литература:

Capelletti R., Fermi F., Okuno E. Dipole orientation effects in rare-earth doped CdF2 // Le Journal de Physique Colloques. 1973. 34(C9). C9–69.

Gummer G. O-vacancy dipoles in alkalihalides // Z. Phys. 1968. 215(3), 256-270.





Раджабов Е.А., Самборский А.В. Двухвалентные редкоземельные ионы в кристаллах LaF3 // Изв. РАН, сер. физ. 2017. 81(9), 1173–1177.

Prener J. S., Kingsley J. D. Mechanism of the conversion of CdF2 from an insulator to a semiconductor // J. of Chem. Physics, 1963. 38(3). 667–671.

Szadkowski A., Lubomirska-Wittlin A., Zaręba A., Krukowska-Fulde B. On conversion processes of CdF<sub>2</sub>:MF<sub>3</sub> // Physica status solidi (a), 1977. 44(1). K43–K46.

## РЬ-ИЗОТОПНОЕ ДАТИРОВАНИЕ МАНТИЙНЫХ ПРОЦЕССОВ ЗЕМЛИ

Рассказов С.В.<sup>1, 2</sup>, Саранина Е.В.<sup>1, 3</sup>, Чувашова И.С.<sup>1, 2</sup>, Ясныгина Т.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия, rassk@crust.irk.ru <sup>2</sup>Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия <sup>3</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

Под мантией понимается слой Земли, недоступный для непосредственных наблюдений и характеризующийся промежуточными скоростями сейсмических волн между скоростями в ядре и коре. Время мантийных процессов определяется косвенно, по изотопно-геохимическим данным, полученным для извергнутых магматических расплавов и вынесенных ими на земную поверхность глубинных включений. Региональные мантийные процессы континентов адаптируются к глобальным процессам. Согласование данных по возрасту процессов, реконструированных в мантии, с моделями глобальной эволюции Земли составляет в настоящее время суть развития теории современной геологии (Allègre, 1997, 2002).

Южно-Тихоокеанская и Африканская глобальные аномалии нижней мантии с низкими скоростями Р-волн маркируются базальтами с характеристикой HIMU (Jackson et al., 2018). Этот компонент образовался в мантии около 2 млрд лет назад, вследствие секвестрования Pb из мантии в ядро (Hart, Gaetani, 2006). Область базальтов с компонентом HIMU на юге Тихого океана охарактеризована как «Южно-Тихоокеанская Изотопная Термальная Аномалия (SOPITA, South Pacific Isotopic Thermal Anomaly) (Staudigel et al., 1991). Аналог SOPITA – Африканская Изотопная Термальная Аномалия (AFITA, African Isotopic Thermal Anomaly), для которой также свойственны базальты с характеристикой HIMU. Антипод SOPITA – Азиатская Изотопная Термальная Аномалия (ASITA, Asian Isotopic Thermal Anomaly), для позднефанерозойских вулканических пород которой показательно отсутствие компонента HIMU (Rasskazov et al., 2020).

Главные высокоскоростные аномалии нижней мантии Земли находятся под Азией и Северной Америкой, а главные низкоскоростные аномалии – под Южным Пацификом и Африкой (Castillo, 1988). Казалось бы, глубинная геодинамика в Северной Америке и Азии должна быть одинаковой и содержать общие отличительные признаки по отношению к глубинной геодинамике южной части Тихого океана и Африки. Источники кайнозойского вулканизма Азии и Северной Америки, однако, явно различаются. Изотопные датировки источников вулканических пород на западе США согласуются с возрастом геологических структур, доступных для изучения на земной поверхности. В Азии такого соответствия нет. Еще более существенное различие заключается в том, что в Северной Америке (на западе США) не известно источников вулканизма древнее 2.8 млрд лет, а в Азии источники перекрывают весь возрастной диапазон Земли, начиная с солидификации гадейского магматического океана.

На западе США низкоскоростные аномалии ярко выражены на малых глубинах мантии (до 200 км). В провинции Бассейнов и Хребтов обширные низкоскоростные аномалии распространяются до переходного слоя 410–660 км. Происхождение этой области связывается с погружением плиты Фаралон в более глубокую мантию (Obrebski et al., 2011). Отсутствие в расплавных аномалиях Северной Америки материала древнее 2.8 млрд лет





свидетельствует о полном замещении протомантии слэбовым материалом. Следовательно, глобальные низкоскоростные аномалии нижней мантии под Азией и Северной Америкой нельзя считать идентичными. Азиатская аномалия представляет собой остов нижней протомантии, уцелевший от воздействия слэбов, а Североамериканская аномалия образовалась в результате концентрированного погружения слэбов на позднем мантийном геодинамическом этапе эволюции Земли. Северо-Американская Изотопная Термальная Аномалия (NASITA, North American Isotopic Thermal Anomaly) выстраивается в возрастной ряд глобальных аномалий и, несмотря на сходство по высоким скоростям с нижнемантийной неоднородностью ASITA, NASITA представляет собой самостоятельный (третий) тип глобальной нижнемантийной неоднородностью неоднородности (рис.).



Рисунок. Сопоставление Pb-изотопной систематики мантийных эпох и стадий, обозначенных в источниках вулканических пород нестабильной Азии (Rasskazov et al., 2020), с возрастными оценками мантийных источников Северной Америки, подобных EM1, EM2 и OIB (данные обзора в монографии (Rasskazov et al., 2010)). LOMUVIPMAR, ELMUVIPMAR – соответственно, резервуары вязкой протомантии LOMU и ELMU. Пояснения других обозначений даны в тексте.

С использованием отношений ураногенного свинца (<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb и <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb) в Азии датируются главные глобальные процессы ранней, средней и поздней геодинамических эпох эволюции Земли. Региональные мантийные процессы адаптируются к глобальным процессам. Отсутствие компонента HIMU в вулканических породах Азии свидетельствует об отсутствии воздействия ядра на азиатские мантийные процессы в среднюю





геодинамическую эпоху. Именно поэтому, в отличие от мантии других регионов мира, мантия Азии содержит информацию о событиях ранней геодинамической эпохи. Силикатная протомантия Земли образовалась из магматического океана после отделения ядра. Для источников вулканических пород Азии определены геохроны временного диапазона 4.54–4.44 млрд лет. Рано сгенерированная протомантия под Центральной и Восточной Азией имела низкое  $\mu$ =<sup>238</sup>U/<sup>204</sup>Pb (low  $\mu$ , LOMU). Она характеризуется крутыми наклонами геохрон вулканических пород, соответствующими возрастному интервалу от 4.54 до 4.51 млрд лет. В ходе последовательной солидификации магматического океана значение  $\mu$  в протомантии возрастало. Для протомантийных источников вулканических пород определено повышенное значение  $\mu$  (elevated  $\mu$ , ELMU) с наклоном геохроны, соответствующим возрастному интервалу от 4.47 до 4.44 млрд лет. Вулканические породы из источников протомантии ELMU характеризуют все вулканические поля Южной Азии и проявлены, наряду с источниками LOMU, в Центральной и Восточной Азии, образуя Абага-Даригангскую и Хангайскую группы полей и вулканический о-в Чеджу.

Представленная последовательность образования глобальных высокоскоростных и низкоскоростных аномалий нижней мантии Земли находит логическое объяснение с точки зрения перехода перовскит-постперовскит с выделением тепла и разогрева кладбищ слэбов на границе ядро-мантия (Maruyama et al., 2007). Низкоскоростная неоднородность ASITA никогда не была кладбищем слэбов, а представляет собой протомантийный остов, в котором сохранился низкотемпературный режим в течение всей истории Земли до настоящего времени (температура 2000 Кельвинов).

В конце средней мантийной геодинамической эпохи (около 2 млрд лет назад) на основе кладбищ слэбов образовались глобальные нижнемантийные низкоскоростные неоднородности SOPITA и AFITA. Одновременное образование двух кладбищ слэбов (и разогрев до 4000 Кельвинов), по-видимому, отразило мощную двуячеечную конвекцию, существовавшую в мантии Земли в среднюю мантийную геодинамическую эпоху. В позднюю геодинамическую эпоху концентрированное погружение слэба в нижнюю мантию проявилось только под Северной Америкой. В конце поздней геодинамической эпохи (около 10 млн лет назад) в нижнюю мантию вошла плита Фаралон, которая создала в ней избыточную плотность. Для разогрева слэбового материала на границе ядро-мантия и создания низкоскоростной неоднородности типа SOPITA и AFITA в нижнемантийной части плиты Фаралон требуется время.

### Литература:

Allègre C.J. Limitation on the mass exchange between the upper and lower mantle: The evolving convection regime of the Earth // Earth Planet. Sci. Lett. 1997. V. 150. P. 1–6, doi:10.1016/S0012-821X(97)00072-1.

Allègre C. The evolution of mantle mixing // Philos. Trans. R. Soc. Lond. 2002. V. 360. V. 2411–2431. doi:10.1098/rsta.2002.1075.

Castillo P. The Dupal anomaly as a trace of the upwelling lower mantle // Nature. 1988. V. 336. P. 667–670.

Jackson M.G., Becker T.W., Konter J.G. Evidence for a deep mantle source for EM and HIMU domains from integrated geochemical and geophysical constraints // Earth Planet. Sci. Lett. 2018. V. 484. P. 154–167.

Hart S.R., Gaetani G.A. Mantle paradoxes: the sulfide solution // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 152. P. 295–308.

Maruyama S., Santosh M., Zhao D. Superplume, supercontinent, and postperovskite: Mantle dynamics and anti-plate tectonics on the core–mantle boundary // Gondwana Res. 2007. V. 11. P. 7–37.

Obrebski M., Allen R.M., Pollitz F., Hung S-H. Lithosphere–asthenosphere interaction beneath the western United States from the joint inversion of body-wave traveltimes and surface-wave phase velocities // Geophys. J. Int. 2011. V. 185. P. 1003–1021. doi: 10.1111/j.1365-246X.2011.04990.x

Rasskazov S.V., Brandt S.B., Brandt I.S. Radiogenic isotopes in geologic processes. Springer, 2010. 306 p.





Rasskazov S., Chuvashova I., Yasnygina T., Saranina E. Mantle evolution of Asia inferred from Pb isotopic signatures of sources for Late Phanerozoic volcanic rocks // Minerals. 2020. V. 10, N 9. P. 739. doi:10.3390/min10090739

Staudigel H., Park K.-H., Pringle M. et al. The longevity of the South Pacific isotopic and thermal anomaly // Earth Planet. Sci. Letters. 1991. V. 102. P. 24–44.

# ФОРАМИНИФЕРЫ КАК ИНДИКАТОРЫ МЕТАНОВЫХ СОБЫТИЙ В ОХОТСКОМ МОРЕ В ГОЛОЦЕНЕ

Романова А.В.<sup>1</sup>, Плетнев С.П.<sup>2</sup>, Анин В.К.<sup>2</sup>, Поселюжная А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, sandra\_ru@bk.ru <sup>2</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

Подводный склон северо-восточного Сахалина является важным районом для изучения газогидратов. Низкий температурный режим, высокие скорости осадконакопления и большие потоки Сорг. обеспечили здесь благоприятные условия для образования газогидратов в ледниковые эпохи плейстоцена. В настоящее время существует гипотеза, что увеличение концентрации метана в атмосфере является триггером потепления на границе плейстоцена-голоцена (Kennett, 2000). Недостаточное количество изученных геологических разрезов в местах метановых эмиссий, а также сведений об истории последних, не позволяет признать или опровергнуть данную гипотезу. В местах выхода метана на поверхность дна, а также при его диффузном просачивании через осадки, возникают своеобразные подводные экосистемы, в которых поровые воды и живые организмы обеднены тяжёлым изотопом углерода C<sup>13</sup> (Levin, 2005). Поэтому соотношения изотопов C<sup>13</sup> и C<sup>12</sup> в ископаемых фораминиферах (простейших организмов), живших в условиях длительного существования метановых сипов, могут отражать их динамику во времени.

Материалом для исследования послужили раковины бентосных и планктонных фораминифер (0,4-1 мм) из колонки LV 50-05, отобранной на подводном склоне Северовосточного Сахалина с глубины 785 м во время рейса на НИС «Академик Лаврентьев» в июне 2010 г. Колонка донных отложений отобрана в зоне активного выхода метана (Плетнев и др., 2020). Хроностратиграфия осадочного разреза колонки строится на восьми AMS <sup>14</sup>C-датах и биостратиграфических данных. Определение AMS C<sup>14</sup> проводилось по раковинам фораминифер вида Uvigerina parvocostata в Океанографическом институте Вудс-Холла (США), а измерение  $\delta^{13}$ С-в университете Тонджи (Шанхай, КНР). Для выявления негативных экскурсов  $\delta^{13}$ С были выбраны Nonionellina (N.) labradorica и U. parvocostata как одни из наиболее толерантных видов к метановым сипам видов в исследуемом районе. Для выявления признаков аутигенной карбонатной минерализации раковин различных видов фораминифер с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии были отобраны планктонные и бентосные фораминиферы из горизонтов: 20–30 см, 210–215 см, 410–415 см. Данные горизонты характеризуются разной степенью диагентических изменений раковин фораминифер. Выполненная работа включает детальное изучение внутренней и внешней стенок раковин бентосных и планктонных фораминифер с разной степенью обрастания аутигенным карбонатом. Энергодисперсионный микроанализ (ЭДС) позволил получить информацию о элементном составе на внутренней и внешней поверхности стенки раковин.

Негативные сдвиги  $\delta^{13}$ С ископаемых раковин *N. labradorica* и *U. parvocostata* (от – 1,4 до – 34 ‰) намного превышают их фоновые значения в живых раковинах (от – 1 до – 2 ‰). Эти минимумы должны быть прямо или косвенно связаны с повышением концентрации метана в среде. Временные интервалы в колонке с минимумами  $\delta^{13}$ С обозначены нами как





Метановые События (МС) (рис. 1). Они разделены фоновыми значениями  $\delta^{13}$ С. Прижизненный изотопный сигнал  $\delta^{13}$ С во время метановых событий менялся в пределах значений для *U. parvocostata* от -1,4 до -1,6 ‰, а для *N. labradorica* от -2,0 до -3,0 ‰. Влияние других океанографических факторов на  $\delta^{13}$ С<sub>раковин</sub> было незначительным. Условия, близкие к современным, установились около 10 000 лет назад и существенно не менялись за это время.



Рисунок 1. Положение современной сульфат-метановой границы (SMI) и значение δ<sup>13</sup>С в метане поровой воды; справа – AMS C<sup>14</sup>-даты, изменение δ<sup>13</sup>С в раковинах N. labradorica и U. parvocostata по длине колонки. Серым фоном показаны интервалы метановых событий.

Наиболее показательны вариации  $\delta^{13}$ С для вида *N. labradorica*. Ее негативные экскурсы отмечены на уровне 40–45 (–2,5‰) и 70–75 см (–2,8‰). Их значения входят в указанный выше предел  $\delta^{13}$ С живой записи этого вида. Поэтому эти экскурсы и маркируют две кратковременные эмиссии (МЕ-1 и МЕ-2). Величины  $\delta^{13}$ С для *N. labradorica* в МЕ-3 и МЕ-4 в 4–6 раз ниже фоновых значений и отражают, прежде всего, дополнительный сигнал во время вторичной кальцификации ископаемых раковин. Результаты  $\delta^{13}$ С вида *U. parvocostata* хорошо дополняют данные по *N. labradorica*. Живые отклики для *U. parvocostata* (от –1,4 до –1,6 ‰) подтверждают не только существование МЕ-1 и МЕ-2, но и фиксируют их в МЕ-3 (на 120, 220, 250–280 см). Дискретность минимумов  $\delta^{13}$ С для этого вида в МЕ-3 свидетельствует о периодических эмиссиях метана в это время. В МЕ-4 изотопный сигнал вторичной кальцификации *U. parvocostata* перекрывает ее «живую» запись и достигает своего минимума  $\delta^{13}$ С (–26,0‰) в слое 490–495 см.

С помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии получены результаты изменения характера признаков аутигенной карбонатной минерализации раковин различных видов фораминифер в зависимости от интенсивности влияния метановых просачиваний, что отражается на морфологических изменениях структуры стенки раковин фораминифер (рис. 2).

В стереомикроскопе раковины, подвергшиеся интенсивным диагенетическим изменениям имеют характерный цвет от желтого до темно-коричневого. Встречаются раковины темно-серые с черными точечными вкраплениями. Исследования СЭМ-ЭДС выявили, что кристаллы кальцита с высоким содержанием магния покрывают внешние и внутренние стенки, образуя сплошную корку. Слой аутигенного карбоната на внутренней стенке раковин вида *N. labradorica* отличается большей мощностью, чем у других видов. Кальцит с высоким содержанием магния полностью закупоривает поры. Раковины планктонного вида *Neogloboquadrina pachyderma* полностью теряют морфологические признаки, устье обрастает полностью, поры и камеры не идентифицируются. Раковины *N.* 



Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ г. Иркутск, 21–25 ноября 2022 г.



pachyderma и N. labradorica характеризуются максимальной степенью обрастания. Внешняя аутигенная корка их раковины содержит различные инородные микрообъекты (кремнистые створки диатомей и др.), что вероятно будет влиять на результаты геохимических анализов. На внутренней стенке раковин всех изученных видов диагностируются железосульфидные включения. Проведенные исследования позволяют разработать региональные актуалистические критерии для оценки воздействия метановых потоков на морфологическое строение и геохимический состав ископаемых раковин. Это послужит ключом к расшифровке изотопной записи фораминифер при выделении главного (прижизненного) и постседиментационного сигналов. Полученные критерии необходимо учитывать при дальнейших палеогеографических исследованиях в Охотском море.



**Рисунок 2.** Различная степень обрастания раковин фораминифер аутигенным метанопроизводным карбонатом. Сверху представлены раковины бентосного вида *N. labradorica* и снизу – планктонного *N. pachyderma*.

#### Литература:

Levin I.A. Ecology of Cold Seep Sediments: Interactions of Fauna with Flow, Chemistry and Microbes // Oceanogr. Mar. Biol. 2005. V. 43. P. 1–46.

Kennett J., Cannariato K., Hendy I., Behl R. Carbon Isotopic Evidence for Methane Hydrate Instability During Quaternary Interstadials // Science. 2000. V. 288. P. 128–133.

Плетнев С.П., Ву Ю., Романова А.В., Аннин В.К., Уткин И.В., Верещагина О.Ф. Негативные экскурсы δ 13С раковин бентосных фораминифер: голоценовая история метановых событий в центральной части Охотского моря // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. №4. С. 527–545.

## ВЛИЯНИЕ АНАЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ПОВЕДЕНИЕ РЕДОКС-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ВНЕШНЕГО ШЕЛЬФА МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

### Рубан А.С., Милевский Я.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, ruban@tpu.ru

Метановые сипы являются широко распространенным явлением в Мировом океане, проявляющимся в различных морских условиях как на пассивных, так и на активных континентальных окраинах. При столкновении восходящего потока метана и нисходящего диффузионного потока сульфата из морской воды создается сульфат-метановая транзитная





зона (СМТЗ), положение которой в разрезе контролируется интенсивностью потока метансодержащего флюида. Доминирующими биогеохимическими процессами в СМТЗ являются анаэробное окисление метана и бактериальная сульфатредуцирующих бактерий (Hinrichs et al., 1999; Tribovillard et al., 2013). Активность сульфатредуцирующих бактерий приводит к истощению сульфата не только в поровых, но и в придонных водах, и, как следствие, способствует продуцированию сероводорода (Hu et al., 2015). Это приводит к изменению окислительно-восстановительных условий седиментации, что влияет на биогеохимические циклы ряда редокс-чувствительных элементов, поскольку их накопление в морских осадках контролируется в первую очередь концентрациями кислорода (Scholz et al, 2011).

Фактическим материалом для данного исследования послужили три керна поверхностных донных осадков, отобранных на внешнем шельфе моря Лаптевых. Керны АМК-6027 и АМК-6948 были отобраны на участках разгрузки метан-содержащих флюидов и в данной работе они рассматриваются как «метановые» донные осадки. На станции АМК-6053 не было зарегистрировано повышенных содержаний метана ни в донных осадках, ни в водной толще, следовательно, полученный здесь керн принят в качестве «фоновых» донных осадков. Общий органический углерод (ТОС) определялся пиролитическим методом с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo компании Vinci Technologies (Франция). Содержания элементов-примесей измерялось методом ИСП-МС при помощи масс-спектрометра ELAN (модель DRC-е). Общая сера (TS) определялась элементным СHNS анализом с помощью анализатора Euro EA 3000 (EuroVector, Италия).

Концентрации органического углерода в осадках на участках метановой разгрузки и в фоновых донных осадках изменяются в диапазонах от 0,32 % до 0,93 % и от 1,02 % до 1,19 % соответственно. Содержание органического углерода в донных осадках зависят прежде всего от объема его потоков и от концентраций растворенного кислорода в водной толще (Sato et al., 2012). Молекулярный состав органического вещества в данном районе (Salvadó et al., 2016) указывает на его преимущественно терригенное происхождение, а основными источниками служат речной сток (прежде всего р. Лена) и продукты разрушения берегового ледового комплекса. По-видимому, разброс средних содержаний ТОС между метановыми и фоновыми осадками является следствием неравномерного пространственного распределения потоков органического вещества на внешнем шельфе.

Вертикальное распределение Мп сопоставимо во всех колонках и характеризуется обогащением верхних 2 см. Коэффициенты корреляции Mn с другими элементами демонстрируют устойчивую (R>0.7) прямую связь с TOC, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sb и Fe. Однако данные корреляционные связи наблюдается только в керне АМК-6027 и отсутствуют в других колонках, за исключением связей между Mn и TOC. Схожая ситуация наблюдается и с органическим углеродом, поскольку устойчивые связи между ТОС и рассматриваемыми элементами выявлены лишь в керне АМК-6027. Известно, что перечисленные выше элементы активно адсорбируются окислами железа и марганца, и соответственно высвобождаются в восстановительных условиях толще (Sato et al., 2012). Часть высвобожденных ионов может быть адсорбирована органическим веществом или образовывать сульфидные формы. Также, благодаря восходящим потокам флюидов растворенные элементы могут мигрировать из более глубоких горизонтов к поверхности, где, оказываясь в восстановительных условиях вновь адсорбируются окислами и/или гидроокислами железа и марганца (Cangemi et al., 2010). Характерной особенностью поведения Ni, Cu, Cr является резкое скачкообразное увеличение их содержания в верхней части керна АМК-6027 (рис.), что также отражается в значениях факторов обогащения этих элементов. По-видимому, данный рост концентраций является отражением изменения окислительно-восстановительного потенциала, сопровождающего переходом Ni, Cu, Cr из растворенной формы в твердую. Высокие значения коэффициентов корреляции





свидетельствуют о важной роли органического углерода и марганца в геохимических циклах таких элементов, как Ni, Cu, Cr, что также отмечается другими исследователями. Однако следует отметить, что в данном случае концентрации TOC и Mn, не являются определяющим фактором, т.к. как содержание Mn сопоставимо во всех кернах, а содержание TOC в керне 6053 значительно выше. Предположительно причинной избирательного обогащения поверхностного слоя осадков Ni, Cu и Cr может являться различие в интенсивности потоков метан-содержащих флюидов, способствующих восходящей миграции растворенных элементов.



**Рисунок.** Вертикальное распределения содержаний (сверху) и факторов обогащения (снизу) Со, Ni, Mo и Cr в кернах АМК-6027, АМК-6948 и АМК-6053

Значения ЕГ молибдена (ЕГ<sub>мо</sub>=139,9) для горизонта 0-2 см колонки АМК-6027 (метановые осадки) указывает на высокую степень его аутигенного обогащения. Ниже горизонта 4 см среднее значение EF<sub>M0</sub> составляет 5,3 (рис.). В свою очередь коэффициенты корреляция Мо с Мп (r=0,92) и ТОС (r=0,8) подразумевают сильную связь Мо с гидроокислами Mn и TOC в поверхностном аэробном слое осадка. В керне AMK-6948 (метановые осадки) также отмечается обогащение молибдена в поверхностном слое, но в значительно меньшей степени (EF<sub>Mo</sub>=4). При этом корреляционный анализ показывает отсутствие связей Мо с ТОС и Мп и наличие устойчивых прямых связей Мо с Fe (r=0,74) и с TS (r=0.84). В колонке АМК-6053 Мо хорошо коррелирует с TS (r=0.95). Данные корреляционные связи в совокупности с характером вертикального распределения Мо отражают как минимум два разных механизма его накопления. В процессе раннего диагенеза осаждение растворенного Мо может происходить как в окислительных, так и в восстановительных условиях. В случае с окислительными условиями, наиболее известным и хорошо изученным механизмов является адсорбция Мо окислами и гидроокислами Mn (Sundby, 2004). Кроме этого, Мо может активно захватываться органическим веществом, в частности гуминовыми кислотами (Algeo, Lyons, et al., 2006). Принято считать, что при





высоких концентрациях сероводорода  $MoO_4^{2-}$  трансформируется в тетратиомолибдат, а затем накапливается в Fe-Mo-S фазах (Helz et al, 1996; Lin et al., 2017). Таким образом сильное обогащение молибдена в аэробном слое керна AMK-6027, по-видимому, связано с его осаждением на поверхности окислов и гидроокислов Mn, а также с сорбцией органическим веществом. В нижней части керна AMK-6027, а также в керне AMK-6948, переход растворенного Мо в твердую формы, вероятно, связан с образованием сульфидных (судя по данным корреляционного анализа сульфидами Fe) фаз в условиях насыщения H<sub>2</sub>S. В фоновых осадках наблюдаются значимые прямые связи TS с Zn, Co, Pb, Sb, что также указывает на разные механизмы осаждения редокс-чувствительных микроэлементов в обычных морских осадках и осадках, подверженных просачивания метан-содержащих флюидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-77-00033).

### Литература:

Algeo T.J., Lyons T.W. Mo–total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions // Paleoceanography, 2006, vol. 21, PA1016.

Cangemi M., Di Leonardo R., Bellanca A., Cundy A., Neri R., Angelone M. Geochemistry and mineralogy of sediments and authigenic carbonates from the Malta Plateau, Strait of Sicily (Central Mediterranean): Relationships with mud/fluid release from a mud volcano system // Chemical Geology, 2010, vol. 276, pp. 294–308.

Helz G.R., Miller C.V., Charnock J.M., Mosselmans J.F.W., Pattrick R.A.D., Garner C.D., Vaughan D.J. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, vol. 60, pp. 3631–3642.

Hinrichs K.-U., Hayes J.M., Sylva S.P., Brewer P.G., DeLong E.F. Methane-consuming archaebacteria in marine sediments // Nature, 1999, vol. 398, pp. 802–805.

Hu Y., Feng D., Liang Q., Xia Z., Chen L., Chen D. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea // Deep-Sea Research II, 2015, vol. 122, pp. 84–94.

Salvadó J.A., Tesi T., Sundbom M., Karlsson E., Krusä M., Semiletov I.P., Panova E., Gustafsson Ö. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf // Biogeosciences, 2016, vol. 13, pp. 6121–6138.

Sato H., Hayashi K.I., Ogawa Y., Kawamura K. Geochemistry of deep-sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: Insights into the effect of anaerobic oxidation of methane // Marine Geology, 2012, vol. 323–325, pp. 47–55.

Scholz F., Hensen C., Noffke A., Rohde A., Liebetrau V., Wallmann K. Early diagenesis of redoxsensitive trace metals in the Peru upwelling area – response to ENSO-related oxygen fluctuations in the water column // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, vol. 75, pp. 7257–7276.

Tribovillard N., du Châtelet E.A., Gay A., Barbecot F., Sansjofre P., Potdevin J.L. Geochemistry of cold seepage-impacted sediments: Per-ascensum or per-descensum trace metal enrichment? // Chemical Geology, 2013, vol. 340, pp. 1–12.

# РОЛЬ ЦИНКА ПРИ РЕКОНСТРУКЦИИ УСЛОВИЙ НАКОПЛЕНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ МОРСКИХ ООИДОВЫХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ

## Рудмин М.А., Калинина Н.А., Максимов П.Н., Даулетова А.Б.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, rudminma@tpu.ru

Цинк является распространенным и важным микроэлементом в глобальном биогеохимическом цикле современных и древних океанов (John, Conway, 2014). Оценка его





возможных источников, способов концентрирования и форм нахождения в осадочных отложениях является современной и вполне актуальной задачей. В качестве потенциальных источников цинка для морских отложений рассматриваются дистальные области гидротермальной разгрузки, органическое вещество и терригенный снос (Hu et al., 2018). Обладая высокой мобильной способностью цинк может концентрироваться в донном осадке по средствам абиогенного или микробиального осаждения (Castillo et al., 2012), часто образуя самостоятельные минеральные формы в виде сфалерит или вюрцита. Морские ооидовые железняки являются известным типом осадочных хемогенных месторождений, генезис которых имеет ряд дискуссионных положений (Kimberley, 1994; Young, 1989). В последнее время следовые проявления сульфидов цинка документируются во многих залежах ооидовых железняков Западно-Сибирского бассейна, Тургайского прогиба, Керченского бассейна, Армориканской возвышенности, современных осадков Средиземного моря, Красного моря, озера Киву и др. (Rudmin, Mazurov, Banerjee, 2019; Sokol et al., 2020; Gloaguen et al., 2007; Degens et al., 1972). Однако природа вюрцита и сфалерита практически не известна в условиях накопления железняков. В связи с чем задачей текущего исследования послужила оценка форм-нахождения минералов цинка в морских железняках различных месторождений для обсуждения источников металла и вероятных сценариев его осаждения.

В результате были изучены геохимические и минеральные особенности ооидовых железняков мел-палеогенового Бакчарского месторождения (Западная Сибирь), верхнемеловой аятской свиты (Тургайский прогиб, Казахстан) и плиоценовых отложений марганцевого месторождения Вани (о. Милос, Греция). Первые два месторождения формировались в условиях прибрежной области эпиконтинентальных морей (Rudmin, Mazurov, Banerjee, 2019; Максимов, Рудмин, 2022), месторождение Вани имеет гидротермальную природу. В исследованиях использовались следующие методы: петрографический анализ пород, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с локальным энергодисперсионным анализом (ЭДС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и Rock-Eval пиролиз.

Изучаемые породы представляю собой железняки и ожелезненные песчаники или алевролиты, в которых валовая доля железа превышает 15 %, а структура отличается преобладанием автохтонных или параавтохтонных железистых ооидов или реже пелоидов. Прослои вмещающих пород отличаются повышенной долей терригенного материала как правило в виде мелкозернистых обломков кварца и полевых шпатов. Среди прочих терригенных минералов в железняках Бакчарского месторождения и аятской свиты встречаются следующие: циркон, ильменит, рутил, магнетит, апатит, эпидот и пр. В обломочной фракции железняков и вмещающих прослоев месторождения Вани отмечаются полевые шпаты, реже кварц, а также рутил. Отдельный интерес представляет *in situ* фракция железняков, в которой сульфиды цинка занимают подчиненное значение относительно минералов железа. В общем виде in situ минералы морских железняков Бакчарского месторождения и аятской свиты представлены следующим рядом: гётит, бертьерин, сидерит, глауконита, пирит, апатит, вюрцит, барит, галенит, а также другие редкие минералы (Rudmin, Mazurov, Banerjee, 2019; Максимов, Рудмин, 2022). Выборка in situ минералов в ооидовых железняках месторождения Вани отличается наличие марганцевых минералов. Помимо гётита, бертьерина и глауконит, часто встречаются коронадит, голландит и барит, в редких случаях вюрцит.

Вюрцит является наиболее распространенной минеральной формой цинка в изучаемых месторождениях. В железняках Бакчарского месторождения вюрцит представлен отдельным зёрнами и их скоплениями как правило в смектитовом матриксе или сидеритовом цементе пород. Этот вюрцит характеризуется пластинчатой формой кристаллов и субсферическими или субидиоморфными зёрнами размером от 6 до 15 мкм.





Иногда отмечаются субсферические скопления микрокристаллов сфалерита размером мкм похожие на фрамбоиды. Агрегаты сфалерита имеют схожие около 10 морфометрические параметры с фрамбоидами пирита в пределах одних слоёв Бакчарского месторождения. В химическом составе этого вюрцита регулярном фиксируются примеси Fe и Na до 2.5 и 4 %, соответственно. Важно отметить, что помимо вюрцита в железняках с псевдопрожилковым сидеритовым цементом (Rudmin et al., 2022) встречаются неидентифицированные собственные *in situ* цинк-содержащие фазы следующего состава: 1) Zn 32.7 %, S 33.3 %, Fe 16.4 %, Cu 11.8 %, Sb 0.5 %; 2) Zn 45.4 %, S 32.6 %, Fe 11.9 %, Ta 9.2 %, Sb 0.6 %; 3) Zn 48.9 %, S 32.8 %, Fe 14.2 %, Sb 0.8 %, 4) Zn 36.8 %, S 30.2 %, Fe 30.1 %. Примечательно то, что с этими слоями ассоциируются редкие включения Ni-содержащих сульфидных фаз (смизит). Неидентифицированные фазы имеют размеры включений более 4 мкм, что исключает «заражение» ЭДС спектра матричным материалом. Морфология, состав и ассоциативность цинк-содержащих минералов железняков Бакчарского месторождения позволяют предположить об их метасоматической природе за счёт замещения некоторой части фрамбоидов пирита под воздействием металлонасыщенных углекислотных флюидов. Эти флюиды были также ответственны за осаждение псевдопрожилкового сидерита (Rudmin et al., 2022). Вюрцит в железняках аятской свиты встречается преимущественно среди ооидов, реже, среди сидеритового цемента, также в ассоциации с микровключениями пирита. Среди ооидов вюрцит встречается в виде тонкопластинчатых агрегатов, в цементе встречается в виде отдельных сфероидов. Состав вюрцита железняков аятской свиты также сопровождается примесью натрия, что подтверждает придонные морские условия его образования. При этом вюрцит входящий состав цемента железняков аятской свиты отличается повышенными содержаниями примеси натрия относительно вюрцита из ооидов.



Рисунок. Гистограммы распределения коэффициентов корреляции цинка с макро- и микроэлементами, рассчитанных по данным РФА, ИСП-МС и Rock-Eval пиролиза (TOC – общее содержание органического углерода) валовых проб железняков и перекрывающих пород

Содержания цинка в валовом составе железняков Бакчарского месторождения изменяется в пределах 61–380 г/т при среднем значении 170 г/т. В составе рудовмещающего горизонта аятской свиты оно составляет 27.1–172.5 г/т (среднее 62.1 г/т), в составе слоев с железняками месторождения Вани – 277–1792 г/т (среднее 985.9 г/т). Корреляционные гистограммы изучаемых железняков относительно цинка представлены на рисунке и в





таблице. Цинк всех месторождений имеет положительную корреляцию (выше 0.25) с Fe, Mn, P, Co, Ni, Cu, As, Mo, Sb, W, Pb, U, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y. Отличительные корреляции характерны для ооидовых железняков месторождения Вани относительно Бакчарского месторождения и аятской свиты между Zn и Ti, Zr, Sn, Th, которые свидетельствуют о вероятном сигнале гидротемального вклада. Отличительные корреляции железняков аятской свиты с высоким содержанием органического вещества (ТОС выше 0.9 %) определяются между Zn и Al, Ti, Se, La, TOC. Вероятно, это объясняется относительно повышенным вкладом детритовой органики в привнос микроэлементом в зону накопления железняков в Тургайском проливе. В итоге положительные корреляции в железняках между цинком и макро- и микроэлементами указывают на потенциальную гетерогенность источников металла. К примеру, в железняках Бакчарского месторождения прослеживается вклад гидротермального и органического источника бюджет цинка. При этом наличие минеральных ассоциаций, соответствующих эпитермальным залежам, свидетельствуют о возможном воздействии низкотемпературных металлонасыщенных флюидов на морской осадок. Последнее может служить предпосылкой для оценки верхнемеловых и палеогеоновых отложений Западно-Сибирского железорудного бассейна с позиции поиска потенциальных структур, благоприятных для накопления стратиформных полиметаллических залежей.

Таблица. Количественные значения коэффициентов корреляции цинка с макро- и микроэлементами, рассчитанных по данным РФА, ИСП-МС и Rock-Eval пиролиза (TOC – общее содержание органического углерода) валовых проб железняков и перекрывающих пород.

n	Месторождения			<b>D</b>	Месторождения			n	Месторождения		
Эл-т	1	2	3	Эл-т	1	2	3	Эл-т	1	2	3
Fe	0.40	0.65	0.29	Co	0.70	0.73	0.63	La	0.53	-0.33	0.29
Mn	0.31	0.56	0.78	Ni	0.39	0.90	0.97	Ce	0.56	-0.10	0.29
Al	-0.14	0.60	-0.53	Cu	0.22	0.76	0.83	Pr	0.57	-0.07	0.29
Si	-0.40	-0.67	-0.55	Ga	-0.04	0.60	0.78	Nd	0.56	0.07	0.29
Р	0.38	0.53	0.41	Ge	-0.26	0.86	0.68	Sm	0.60	0.57	0.30
K	-0.50	-0.66	-0.51	As	0.49	0.23	0.70	Eu	0.57	0.66	0.29
Ca	0.06	0.74	0.79	Se	0.36	-0.75	0.69	Gd	0.62	0.71	0.29
Ti	-0.03	0.19	-0.73	Zr	0.34	0.45	-0.48	Tb	0.61	0.80	0.29
				Мо	0.53	0.24	0.44	Dy	0.62	0.86	0.29
				Sn	0.07	0.27	-0.63	Но	0.63	0.85	0.29
				Sb	0.53	0.60	0.45	Er	0.67	0.84	0.29
				Ba	-0.36	0.87	0.45	Tm	0.64	0.92	0.30
				W	0.24	0.24	0.54	Yb	0.64	0.92	0.30
				Pb	0.57	0.72	0.72	Lu	0.63	0.91	0.31
				Bi	0.20	0.84	0.69	Y	0.62	0.74	0.28
				Th	0.41	0.46	-0.63	TOC	0.08	0.88	_
				U	0.56	0.72	0.69				

**Примечание:** 1 – железняки Бакчарского месторождения, 2 – залежи железняков в аятской свите, 3 – залежи железняков в толще месторождения Вани.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-17-00019.





### Литература:

Максимов П. Н., Рудмин М. А. Минералого-геохимические особенности верхнемеловых морских железняков аятской свиты (Тургайский прогиб) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 5. С. 70–80.

Castillo J. et al. Biologically-induced precipitation of sphalerite–wurtzite nanoparticles by sulfatereducing bacteria: Implications for acid mine drainage treatment // Science of The Total Environment. 2012. V. 423. P. 176–184.

Degens E. T. et al. Microcrystalline sphalerite in resin globules suspended in Lake Kivu, East Africa // Mineralium Deposita. 1972. V. 7. № 1. P. 1–12.

Gloaguen E. et al. Palaeozoic oolitic ironstone of the French Armorican Massif: A chemical and structural trap for orogenic base metal-As-Sb-Au mineralisation during Hercynian strike-slip deformation // Mineralium Deposita. 2007. V. 42. № 4.

Kimberley M. M. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? // Terra Nova. 1994. V. 6. № 2. P. 116–132.

Hu S. Y. et al. Sequestration of Zn into mixed pyrite-zinc sulfide framboids: A key to Zn cycling in the ocean? // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2018. V. 241. P. 95–107.

John S. G., Conway T. M. A role for scavenging in the marine biogeochemical cycling of zinc and zinc isotopes // Earth and Planetary Science Letters. 2014. V. 394. P. 159–167.

Rudmin M., Mazurov A., Banerjee S. Origin of ooidal ironstones in relation to warming events: Cretaceous-Eocene Bakchar deposit, south-east Western Siberia // Marine and Petroleum Geology. 2019. V. 100. P. 309–325.

Rudmin M. et al. A study of iron carbonates and clay minerals for understanding the origin of marine ooidal ironstone deposits // Marine and Petroleum Geology. Elsevier, 2022. Vol. 142. P. 105777.

Sokol E. V. et al. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: A case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov–Black Sea iron Province) // Ore Geology Reviews. 2020. P. 103827.

Young T. P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review // Geological Society, London, Special Publications. 1989. V. 46. № 1. P. ix-xxv.

## ВАРИАНТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ АГРОИНДУСТРИИ

Рудмин М.А.<sup>1, 2</sup>, Максимов П.Н.<sup>1</sup>, Степанов М.С.<sup>1</sup>, Ибраева К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, rudminma@tpu.ru <sup>2</sup>Тюменский государственный университет, г. Тюмень, Россия

Сегодня экологически безопасное агрохозяйство играет ключевую роль для обеспечения населения полезными продуктами (Tilman et al., 2002; Pretty et al., 2010; Tilman et al., 2001). Развитие новых видов удобрений и технологий их использования направлено на повышение эффективности современного и будущего агрохозяйства (Akiyama, Yan, Yagi, 2010; Camargo, Alonso, 2006; Xiao et al., 2019). Демонстративным примером служит анализ экологического состояния в районах интенсивного агрохозяйства Китая, где были выявлены парниковые эффекты (Wang et al., 2017), эвтрофикация водоёмов (Erisman et al., 2008) и прочие негативные последствия от использования традиционных азотных удобрений. Цель исследований заключалась в создании глауконит-фосфатных композитов при помощи методов химической и механохимической активации с оценкой механизмов взаимоотношения между минералом как полифункциональным ингибитором и моноаммонийфосфатом как нутриентом для их будущего использования в эко-безопасной агроиндустрии.

В результате проведенных исследований были получены следующие основные результаты. Отсутствие общего смещения базального рефлекса глауконита в валовых пробах композитов указывает на то, что основная часть нутриентов (моноаммонийфосфат) 124





была абсорбирована на базальных поверхностях ультрамикроагрегатов минерала. Это подтверждается наличием повышенной доли фосфора во внутренней структуре минеральных. В композите Gka90P10 доля фосфора в глауконите достигает 4.0 %, что указывает на повышенную долю абсорбированных фосфатов относительно композита Gko90P10. Сохранность глобулярной формы микрочастиц в композите Gko90P10 является преимуществом для их использования в качестве минеральных добавок. Гранулированная форма улучшает реологические свойства почвы, а также позволяет эффективно вносить удобрения механическим путём.

Толщина кристаллического пакета глауконита в локальных участках до и после химической активации изменяется от 9.9–11.5 Å до 9.3–14.7 Å, что свидетельствует о незначительном расширении кристаллической решетки минерала, вероятно за счёт слабой интеркаляции нутриентов в межслоевое пространство. Это также отражается в увеличении толщины межслоевого пространства глауконита с диапазона 1.9–3.0 Å до 2.4–4.2 Å. Вероятней всего в расширяющиеся структуры пакетов глауконита (смектитовые фазы) интеркалировалась незначительная часть NH<sup>4+</sup> из моноаммонийфосфата. Деформационные колебания ионов фосфата проявляются в ИК-спектрах композитов, приготовленных как механохимическим, так и химическим путём. Пологие ассиметричные колебания Р-О-Н при 906 см<sup>-1</sup> и 1097 см<sup>-1</sup> связаны с абсорбированной частью фосфата на краевых базальных поверхностях минерала. Наличие ассиметричных деформационных вибраций NH4+ свидетельствует об интеркаляции аммония в вакантное межслоевое пространство глауконита. Абсорбированные фосфатные вещества и интеркалированный аммоний будут высвобождаться с пролонгированным эффектом.

Потери веса композитах при ТГА анализе составляют 8.2 мас. % и 8.7 мас.% для Gko90P10 и Gka90P10, соответственно, что практически сопоставимо с исходной добавленной частью ADF. Адсорбированная часть ADF изменяется от 2.8 до 3.2 мас. % для композитов Gko90P10 и Gka90P10, соответственно, что связано с разложением тонкой поверхностной плёнки на поверхности глауконитовых агрегированных частиц. Абсорбированные фосфаты в микропоровое пространство оцениваются в 0.8–0.9 мас. %. Потери из межслоевого пространства минерала в интервале 302-590 °C и острый эндотермический эффект при 572 °C синхронны как для композитов, так и для исходного глауконита. Это свидетельствует об отсутствие значимой интеркаляции компонентов ADF в межслой глауконита. Однако, наличие пологого эндотермического эффекта при 648 °C и повышенные потери массы в композитах относительно исходного глауконита в интервале 590-1000 °C указывает на высвобождение ADF из октаэдрических позиций минерала. Вероятно, это объясняется внедрением положительно заряженных ионов NH<sup>4+</sup> на краевых октаэдрических базальных плоскостях глауконитовых кристаллов.

Приготовленные композиты имеют схожие черты с ранее изученными сложными композитами, состоящими из моноаммонийфосфата и каолинита или смектита. Однако, глауконит как ингибитор моноаммонийфосфата используется впервые. Это отличает изучаемые композиты от ранних исследований каолинита как ингибитора.

Глауконит-фосфатные композиты, приготовленные как химическим, так и механохимическим способами имеют следующие общие преимущества. Взаимодействие между глауконитом и моноаммонийфосфатом в соотношение 9:1 позволило создать композиты с тремя основными видами аммонийфосфатного нутриента: адсорбированным, абсорбированным в микропоровое пространство и абсорбированным на краевых базальных плоскостях минеральных частиц. Также вероятно незначительная часть ионов NH<sup>4+</sup> интеркалирована в межслоевого пространство. Созданные композиты помимо фосфата и аммония содержат обменный калий, что позволяет их оценивать, как NPK удобрения. Различные формы моноаммонийфосфата в композитах и межслоевой калий будут обеспечивать контролируемое высвобождение нутриентов для растений. Одноэтапный химический способ позволяет сохранить полезную глобулярную форму глауконита, в то





время как двухэтапный механохимический способ приводит к незначительному повышению абсорбции моноаммонийфосфата на активных поверхностях минерала. Подобные продукты предлагается использовать в качестве удобрения пролонгированного и контролируемого действия для постепенного перехода сельского хозяйства в экологически безопасное направление. «Адресные» функции созданных минеральных композитов будут обеспечиваться за счёт преобладания глауконита как полезного минерального ингибитора.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-10002.

### Литература:

Akiyama H., Yan X., Yagi K. Evaluation of effectiveness of enhanced-efficiency fertilizers as mitigation options for N2O and NO emissions from agricultural soils: Meta-analysis // Global Change Biology. 2010. V. 16.  $\mathbb{N}$  6. P. 1837–1846.

Camargo J. A., Alonso Á. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment // Environment International. 2006. V. 32. № 6. P. 831–849.

Erisman J. W. et al. How a century of ammonia synthesis changed the world // Nature Geoscience. 2008. V. 1. № 10. P. 636–639.

Matson P. A. Agricultural Intensification and Ecosystem Properties // Science. 1997. V. 277. № 5325. P. 504–509.

Pretty J. et al. The top 100 questions of importance to the future of global agriculture // International Journal of Agricultural Sustainability. 2010. T. 8. № 4. C. 219–236.

Tilman D. et al. Agricultural sustainability and intensive production practices // Nature. 2002. V. 418. № 6898. C. 671–677.

Tilman D. et al. Forecasting agriculturally driven global environmental change // Science. 2001. T. 292. № 5515. P. 281–284.

Trenkel M. E. Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture. Paris, France: International Fertilizer Industry Association, 1997. 151 pp.

Wang Z. et al. Comparison of greenhouse gas emissions of chemical fertilizer types in China's crop production // Journal of Cleaner Production. 2017. V. 141. P. 1267–1274.

Xiao Y. et al. Effect of bag-controlled release fertilizer on nitrogen loss, greenhouse gas emissions, and nitrogen applied amount in peach production // Journal of Cleaner Production. 2019. V. 234. P. 258–274.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД ИЗВЕСТНЯКОМ

Санжанова С.С., Плюснин А.М.

Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия, Sanzhanova@geostbur.ru

Отходы переработки руд загрязняют поверхностные и подземные воды. В кислой среде лежалых хвостов наряду с сульфидами разлагаются фторидные, алюмосиликатные и другие отходы переработки вольфрамовых руд. Наиболее подвержены к разложению породы, в состав которых входят элементы, способные образовывать несколько ионов разной валентности, например,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{7+}$ ,  $S^{2+}$ ,  $S^{4+}$  (Бетехтин, 2018). В растворе же накапливаются Fe, Zn, Cu, Al, Mg, Ca (Acero et al, 2007). Проблема ограничения миграции этих элементов в горнорудных районах стоит очень остро.

Отходы переработки Джидинского вольфрамо-молибденового месторождения сложены кварцем с примесью полевых шпатов, амфибола, эпидота, редко флюорита, сульфидов, гюбнерита, шеелита, берилла (Смирнова, Плюснин, 2013). При длительном хранении сульфидная минерализация в значительной степени окислилась, поровое





пространство заполнено сульфатами, гидроксидами железа, поровая вода имеет кислую реакцию.

В представленной работе приведены первые результаты экспериментального исследования взаимодействия больших объемов жидких отходов переработки вольфрамовых руд (ОПВР) с известняком. Целью эксперимента являлось определение возможности использования известняка для обезвреживания жидких отходов ДВМК. Для этого нами взята проба ОПВР из хвостохранилища Джидинского вольфрамо-молибденового комбината, в которой идентифицированы магнетит, пирит, апатит, альбит, вольфрамит, гетит, хлорит, циркон, сидерит, флюорит, шеелит.

Эксперимент проводился по следующей схеме: дистиллированная вода пропускалась порциями сверху вниз через контейнер объемом 12 дм<sup>3</sup>, который был заполнен ОПВР. Фильтрат из нижнего патрубка контейнера направлялся в колонку с известняком зернением 1–5 мм, располагающуюся горизонтально. Колонка была изготовлена из полимера, имела длину 110 см, диаметр 5 см. Для увеличения степени взаимодействия раствора с известняком колонка была разделена на пять отсеков перегородками, в которых были просверлены отверстия диаметром 2 мм. По мере прохождения фильтрата в колонке, из отсеков отбирались пробы для измерения pH, определения концентрации сульфат-ионов и некоторых микроэлементов.

Усредненный состав фильтрата в начале эксперимента (мг/л): pH 4.32, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><1000, Zn – 1416, Mn – 28.0, Cu – 7.7. Изменение pH фильтрата в ходе эксперимента приведен на рисунке 1. pH первых порций раствора после контакта с известняком резко повышается на 0.33 ед. в первом отсеке, далее медленно растет еще на 0.2 ед. в пятом отсеке. После пропуска 11.9 л фильтрата изменение pH составило 0.2–0.44 ед. В пятом отсеке рост pH со временем замедляется, возможно, за счет реакции гидролиза сульфатов железа, так как здесь наблюдается отложение гидроокислов железа.



Рисунок 1. График изменения рН фильтрата в отсеках в зависимости от пропущенного объема.

Содержания кальция, марганца, цинка и меди в растворах отсеков колонки первоначально повышаются по сравнению с исходными фильтратами (~ на 2–8 %), затем падают. Возрастание концентрации кальция в растворе происходит за счет кислотного разложения известняка, микроэлементов – образования комплексных соединений. На микроснимках поверхности зерен известняка, отобранных после воздействия фильтратов, наблюдаются кристаллические осадки различных форм. Так, на рисунке 26 представлен осадок чешуйчатой формы, сложенный из фторидов, сульфатов кальция, алюминия и цинка (таблица, точка 2), на рис. 2в – осадок игольчатой формы, в котором установлено максимальное содержание цинка (таблица, точки 3–8), идентифицируемый нами как смитсонит. На основании проведенных опытов сделан вывод, что известняк в динамическом режиме нейтрализует жидкие ОПВР до рН 6.4 и осаждает токсичные





компоненты жидких отходов в виде таких вторичных минералов как флюорит, гипс, кальцит, смитсонит, а также алюмофторид и алюмосиликат кальция.



**Рисунок 2.** Электронно-микроскопический рисунок поверхностей известняка: а – исходного; б, в – после действия фильтрата.

Таблица.	Солержание мик	роэлементов в точках	. указанных на т	оисунке 2 (	в атомных лолях	).
таотна	содержание лин		, j kasambin na	511 <b>0</b> j 1110 <b>2</b> (	b aroundin gounn	<i>.</i>

Точка	F	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn	0
1	0	0	0	0	0	0	18.05	0	0	81.95
2	15.88	0	0.54	2.67	0.32	0.3	15.63	0.14	0	64.51
3	7.12	0	0.49	2.09	0.16	0.7	12.73	0.11	1.2	75.4
4	5.33	8.52	0	1.25	0	4.94	3.33	0	16.62	59.86
5	5.36	8.89	0	1.93	0	4.69	4.57	0	16.46	58.09
6	7.52	4.15	0	2.37	0.53	3.57	5.9	0	14.04	61.93
7	8.4	2.39	0.68	3.34	0.33	3.2	7.95	0	16.63	57.08
8	4.29	5.2	0	2.52	0.52	2.66	8.54	0.12	9.64	66.52

**Примечание:** содержание Mn и Cu в точках 1–8 ниже предела обнаружения.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту № АААА-А21-121011890033-1. Анализ образцов проводился в центре коллективного пользования «Аналитический центр минералого-геохимических и изотопных исследований» ГИН СО РАН (Улан-Удэ).

### Литература:

Бетехтин А.Г. Курс минералогии: учебное пособие, электронное издание сетевого распространения / ред. Б.И. Пирогов, Б.Б. Шкурский. М: «Добросвет». 2018.

Acero P., Ayora C., Carrera J. Coupled thermal, hydraulic and geochemical evolution of pyritic tailings in unsaturated column experiments // Geochimica et Cosmochimica Acta. 71 (22). 2007. P. 5325–5338.

Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. 2013. С. 16.

## ЛУЕШИТ МАССИВА САЛЛАНЛАТВА (КОЛЬСКИЙ РЕГИОН)

### Сидоров М.Ю., Фомина Е.Н., Козлов Е.Н., Чернявский А.В.

Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, eslingur@yandex.ru

Основные месторождения и самые крупные запасы ниобия (критически важного металла для современной промышленности) сосредоточены в карбонатитовых массивах,





связанных с щёлочно-ультраосновными комплексами (Simandl et al., 2018). Главные минералы-концентраторы ниобия в карбонатитовых массивах представлены минералами группы пирохлора, в которых ниобий является видообразующим элементом, и оксидами титана (рутил, брукит, анатаз), в состав которых ниобий входит как изоморфная примесь (Dolganova et al., 2020; Giovannini et al., 2020). Луешит (NaNbO<sub>3</sub>, минерал из подгруппы перовскита) часто встречается в карбонатитовых массивах как акцессорный минерал и не образует крупных скоплений. Единственным в мире карбонатитовым комплексом, где крупные и экономически значимые запасы ниобия связаны с луешитом, является массив Салланлатва, расположенный в палеозойской Кольской щелочной провинции на территории Фенноскандинавского щита.

Массив Салланлатва был обнаружен в 1957 г. (Серба, 1962) и детально разведан в 1978-1988 гг. (Афанасьев, 2011). По внутреннему строению он соответствует массивам центрального типа, характеризующимся расположением карбонатитов в центре комплекса более ранних силикатных щелочно-ультраосновных пород (Капустин, 1971). Последние представлены в массиве Салланлатва мельтейгитами краевой зоны, ийолитами внутренней зоны и небольшими телами уртитов (Кухаренко и др., 1965; Zaitsev et al., 2004). Карбонатиты расположены в центральной части массива и образуют трубообразное крутопадающее тело, которое прослеживается разведочными скважинами до глубины 500 м. Самыми ранними и наиболее распространенными являются кальцитовые карбонатиты, отличительной особенностью которых является высокое содержание ниобия, связанное с луешитом и, в меньшей степени, минералами группы пирохлора. Анкеритовые и анкеритдоломитовые карбонатиты представлены во внутренней зоне и переходы между этими разновидностями постепенные. Самыми поздними являются сидеритовые карбонатиты, которые образуют многочисленные жилы в центре тела и характеризуются большими (до 14 об. %) содержаниями барита. В кальцитовых карбонатитах с луешитом и анкеритдоломитовых карбонатитах встречены эксплозивные карбонатитовые брекчии двух типов: с кальцитовым цементом и обломками флогопитовых глиммеритов и с хлоритдоломитовым цементом и обломками сидеритовых карбонатитов (Сидоров и др., 2021).Исследование этих брекчий стало основой настоящей работы и позволило проследить эволюционные преобразования, которые претерпели карбонатиты комплекса и связанная с ними ниобиевая минерализация. По итогам проведённых работ (Сидоров и др., 2022, в печати) в карбонатитах массива Салланлатва выявлены четыре минерала-концентратора ниобия: (1) луешит (в кальцитовых карбонатитах), (2) минералы группы пирохлора двух генераций (развиты повсеместно), (3) ниобиевый рутил и (4) ниобиевый ильменит в эксплозивных карбонатитовых брекчиях. Наибольший интерес для нас представляет луешит, так как он (как было отмечено выше) образует в массиве Салланлатва значительные скопления, чего в других массивах мира не наблюдается. Луешит встречается в виде идиоморфных призматических кристаллов размером до 0.5 мм, формирующих редкую равномерную вкрапленность среди других минералов кальцитовых карбонатитов. Взаимоотношения с другими минералами показывают, что луешит кристаллизовался из карбонатитового расплава одним из первых, ранее магнетита и биотита. Во внутреннем строении кристаллов луешита в обратно-рассеянных электронах отчётливо видна секториальность, свидетельствующая об их росте в условиях всестороннего и равномерного поступления питающих потоков (Икорникова, 1975). Кристаллизация луешита происходила при относительно высоком Na/Ca отношении в первичном карбонатитовом расплаве и при существенном недостатке фтора (Chakhmouradian and Mitchell, 1998), что указывает на очень специфическое, нетипичное протекание процессов образования кальцитовых карбонатитов.

Изучение первичных магматических минералов в ранних карбонатитах часто сильно затруднено из-за большого количества наложенных на них поздних магматических и постмагматических процессов. В связи с этим приходится использовать косвенные способы





оценки условий их образования, в том числе основываясь на многочисленных данных экспериментальной и технической минералогии. В настоящее время искусственные материалы со структурами перовскита (Watthage et al., 2018) и пирохлора (Anantharaman and Dasari, 2020) находят широчайшее применение в самых разных областях науки и техники, а многочисленные эксперименты в области синтеза этих материалов позволяют сделать некоторые выводы об образовании как луешита, так и пирохлора в природных условиях. Например, в работе (Goh et al., 2002) было наглядно показано, что при гидротермальном синтезе порошков танталата калия с перовскитовой и пирохлоровой структурой решающим условием является щёлочность среды: при низкой щёлочности образуется соединение со структурой пирохлора, при высокой щёлочности – соединение со структурой перовскита. Это позволяет предполагать, что в кальцитовых карбонатитах массива Салланлатва луешит (минерал со структурой перовскита) кристаллизовался в очень щелочной среде, а по мере увеличения кислотности в карбонатитовом расплаве/флюиде при одновременном снижении в среде минералообразования Na/Ca отношения и росте содержания фтора происходило отложение минералов группы пирохлора. По-видимому, такие высокие значения щелочности в существенных объёмах карбонатитовых расплавов нехарактерны, поэтому луешит почти никогда не образует крупных скоплений в карбонатитовых массивах.

Работа выполнена в рамках исследовательского проекта Российского научного фонда «Механизм образования поздних редкометальных (РЗЭ, Nb) карбонатитов: от магмогенерации до гипергенеза» № 19-77-10039-П.

### Литература:

Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щёлочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Изд-во «Роза ветров», 2011. 224 с.

Икорникова Н.Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М.: Наука, 1975. 224 с.

Капустин Ю.Л. Минералогия карбонатитов. Москва: Наука. 1971. 290 с.

Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Э.А., Римская-Корсакова О.А., Нефёдов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Н.Б. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и северной Карелии. Москва: Изд-во «Недра». 1965. 772 с.

Серба Б.И. Салланлатвинский массив щелочных пород и карбонатитов / Магматические образования Кольского полуострова. Ленинград: Изд-во Академии наук СССР. 1962. С. 58–64.

Сидоров М.Ю., Козлов Е.Н., Фомина Е.Н. Геология, петрография и минералогия эксплозивных брекчий массива Салланлатва, Кольский регион // Вестник МГТУ. 2021. Т. 24. №1. С. 57–68. DOI: 10.21443/1560-9278-2021-24-1-57-68

Сидоров М.Ю., Козлов Е.Н., Фомина Е.Н. Ниобиевая минерализация массива Салланлатва (Кольский регион) // Труды XIX Всероссийской Ферсмановской научной сессии. 2022. В печати.

Anantharaman A.P., Dasari H. Potential of pyrochlore structure materials in solid oxide fuel cell applications // Ceramic International. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.10.012

Chakhmouradian A.R., Mitchell R. Lueshite, pyrochlore and monazite-(Ce) from apatite-dolomite carbonatite, Lesnaya Varaka complex, Kola Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 1998. Vol. 62. I. 6. P. 769-782. DOI: 10.1180/002646198548151

Dolganova I., Bosch F., Bach V., Baitz M., Finkbeiner M. Life cycle assessment of ferro niobium // The International Journal of Life Cycle Assessment. 2020. Vol. 25. I. 3 P. 611–619. DOI: 10.1007/s11367-019-01714-7

Giovannini A.L., Mitchell R.H., Neto A.C.B., Moura C., Pereira V.P., Porto C.G. Mineralogy and geochemistry of the Morro dos Seis Lagos siderite carbonatite, Amazonas, Brazil // Lithos. 2020. V. 360–361. DOI: 10.1016/j.lithos.2020.105433

Goh G.K.L., Haile S.M., Leve C.G., Lange F.F. Hydrothermal synthesis of perovskite and pyrochlore powders of potassium tantalate // Journal of Materials Research. 2002. Vol. 17. № 12. P. 3168–3176. DOI:10.1557/JMR.2002.0458





Kapustin, Y.L. Mineralogy of Carbonatites: Amerind Publishing, New Delhi. 1980. 259 p.

Simandl G.J., Burt R.O., Trueman D.L, Paradis S. Economic Geology Models 2. Tantalum and Niobium: Deposits, Resources, Exploration Methods and Market – A Primer for Geoscientists // Geoscience Canada. 2018. Vol. 45. I. 2. P. 85–96. DOI: 10.12789/geocanj.2018.45.135

Watthage S.C., Song Z., Phillips A.B., Heben M.J. Chapter 3 – Evolution of Perovskite Solar Cells // Perovskite Photovoltaics. 2018. P. 43–88. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110291

Zaitsev A.N., Sitnikova M.A., Subbotin V.V., Fernández-Suárez J. and Jeffries T.E. Sallanlatvi Complex – a rare example of magnesite and siderite carbonatites, in Phoscorites and carbonatites from mantle to mine // Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. 2004. P. 201–245.

# УСЛОВИЯ, МАСШТАБЫ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ РЕГИДРАТАЦИИ СУБДУЦИРОВАННОЙ ЛИТОСФЕРЫ

## Скузоватов С.Ю., Каримов А.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, skuzovatov@igc.irk.ru

Присутствие водных флюидов является важным фактором, ускоряющим диффузию, рост минеральных фаз и реакции в процессе метаморфизма, даже не будучи одним из реагентов, влияет на изменение плотности и реологии литосферы и таким образом, играет важную роль в динамике орогенных поясов. Эксгумация высокобарических пород как правило сопровождается их ретроградной регидратацией на различных уровнях литосферы, развитие которой контролируется доступностью флюида. Принципиальной задачей является определение Р-Т условий и времени регидратации на различных стадиях эволюции высоко- и ультравысокобарических комплексов, в том числе для определения вариаций скорости эксгумации, однако конкретные Р-Т условия регидратации зачастую не рассматриваются. В данной работе приведены данные исследования трех образцов «гидратированных» (содержащих воду в химически связанном виде в водосодержащих минералах) эклогитов комплекса Алаг-Хадны (ЮЗ Монголия) (Скузоватов и др., 2022; Gornova et al., 2020; Skuzovatov, 2021; Skuzovatov et al., 2018).

Реконструкция условий роста граната (Alm47-59Grs+Andr26-38Prp5-24Sps0-5) в эклогитах показала его исходную нуклеацию в поле устойчивости хлорита при 530-550 °С и 15-16 кбар, и в поле эпидота-амфибола при 600-620 °С и 19-21 кбар. Пиковые Р-Т условия согласуются с данными по содержанию селадонитового минала в фенгите (Si 3.35-3.40 ф.е.), что подтверждает незначительную роль постпикового переуравновешивания. Наиболее вероятные диапазоны условий проградной эволюции для эклогитов двух комплексов соответствуют амфибол- и фенгитсодержащему пиковому эклогитовому парагенезису при различной модальной пропорции граната. Эклогиты не подвергались полной дегидратации, а богатый Na, высокобарический амфибол и фенгит наиболее вероятно были стабильны на пике метаморфизма (при минимальных значениях 0.1-0.4 вес. % H<sub>2</sub>O). Формирование амфибол- и эпидотсодержащих парагенезисов на регрессивной стадии было инициировано в преимущественно высокобарических условиях (15–21 кбар) при исходно ограниченном и постепенном добавлении водного флюида в количестве эквивалентном ~0.3–0.4 вес. % H<sub>2</sub>O относительно пикового парагенезиса, а дальнейшая эволюция состава амфибола при добавлении в парагенезис эпидота предполагает последовательную декомпрессию и более высокий объем задействованного флюида (0.9-1.3 вес. % H<sub>2</sub>O) (рис.). Данные величины наиболее характерны для слабо гидратированных (амфиболизированных) метабазитов как океанической, так и континентальной литосферы в условиях до 2 ГПа, но подобное же количество воды может сохраняться вплоть до 4 ГПа при менее ~700 °C (Hacker, 2008; Hernandez-Uribe and Palin, 2019). Сохранение «внутреннего» источника водных флюидов, масштабы регидратации и объемы





метаморфогенных флюидов в этом случае обеспечиваются доступностью метаморфогенного флюида на соответствующих уровнях литосферы субдукционноаккреционного комплекса, умеренной степенью утолщения коры и относительно низкотемпературным (до 620 °C) термальным режимом.

Сравнение структурно-текстурных и минералогических особенностей эклогитов позволяют предполагать преимущественно изохимический стиль регидратации эклогитов, без существенного привноса большинства главных компонентов, за исключением К и LILE, концентрирующихся в фенгите и амфиболе. Результаты анализа распределения ключевых редких элементов между породообразующими силикатными минералами (LA-ICP-MS) показали, что клиноцоизит/эпидот является главным концентратором Sr, U и Th, тогда как фенгит содержит наиболее значительные количества Li, Rb, Cs и – в особенности – Ва в сравнении с первичным клинопироксеном-омфацитом и новообразованным порфиробластовый амфиболом (рис.).



Рисунок. Изотермические P-X псевдосечения для трех образцов эклогитов с вариативным содержанием H<sub>2</sub>O (а, в, д) и спектры распределения некоторых несовместимых элементов между безводными и водосодержащими фазами (б, г, е).





Вместе с тем, сравнение полученных коэффициентов распределения  $D_{min/Cpx}$  (где min – водосодержащие амфибол, фенгит и клиноцоизит-эпидот) с аналогичными данными по гидратированным эклогитам Центральных Альп (Zack et al., 2002) показало, что для  $D_{Czo/Cpx}^{(Sr)}$  и  $D_{Czo/Cpx}^{(Pb)}$  примерно вдвое меньше предполагаемых для условий 650 °C и 2 ГПа, а соответствующая степень обогащения фенгита и амфибола Ва на 2–3 порядка меньше соответствующих литературных значений, тогда как  $D_{Phe/Amp}^{(Ba)}$  очевидно растет пропорционально предполагаемому количеству H<sub>2</sub>O при регидратации. Основными причинами наблюдаемых неравновесных взаимоотношений по всей видимости является высокая степень чувствительности редкоэлементного обмена между проградными и новообразованными водосодержащими фазами к (1) количеству флюида и условиям регидратации, и (2) динамической рекристаллизации эклогитов в пиковых/ретроградных условиях, признаки которой наблюдаются в высокобарических породах комплекса Алаг-Хадны.

Исследования проводятся при поддержке РНФ (грант №21-77-10038) на базе Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» (ИГХ СО РАН) и «Геодинамика и геохронология» (ИЗК СО РАН).

#### Литература:

Скузоватов С.Ю., Горнова М.А., Каримов А.А. Минералого-геохимические и Nd-Sr изотопные характеристики амфиболитов высокобарического комплекса Алаг-Хадны (ЮЗ Монголия): внутриконтинентальный рифтогенез как прекурсор субдукции континентальной окраины // Петрология. 2022. Т. 30. №.5. С. 545–568.

Gornova M.A., Karimov A.A., Skuzovatov S.Yu., Belyaev V.A. From decompression melting to mantle-wedge refertilization and metamorphism: insights from peridotites of the Alag-Khadny accretionary complex (SW Mongolia) // Minerals. 2020. Vol. 10(5). P. 396.

Hacker B.  $H_2O$  subduction beyond arcs // Geochemistry Geophysics Geosystems. 2008. Vo. 9(3). Q03001.

Hernandez-Uribe D., Palin R.M. A revised petrological model for subducted oceanic crust: insights from phase equilibrium modelling // Journal of Metamorphic Geology. 2019. Vol. 37. P. 745–768.

Skuzovatov S.Yu. Nature and (in-)coherent metamorphic evolution of subducted continental crust in the Neoproterozoic accretionary collage of SW Mongolia // Geoscience Frontiers. 2021. Vol. 12(3). P. 101097.

Skuzovatov S.Yu., Shatsky V.S., Dril S.I., Perepelov A.B. Elemental and isotopic (Nd-Sr-O) geochemistry of eclogites from the Zamtyn-Nuruu area (SW Mongolia): crustal contribution and relation to Neoproterozoic subduction-accretion events // Journal of Asian Earth Sciences. 2018. Vol. 167. P. 33–51.

Zack T., Foley S.F., Rivers T. Equilibrium and disequilibrium trace element partitioning in hydrous eclogites (Trescolmen, Central Alps) // Journal of petrology. 2002. Vol. 43(10). P. 1947–1974.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГОРОДСКИХ ВОДОЕМОВ СЕВЕРА И АРКТИКИ РОССИИ (НА ПРИМЕРЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ СТРАНЫ)

### Слуковский З.И.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Институт геологии КарНЦ РАН, г.Петрозаводск, Россия, slukovsky87@gmail.com

Загрязнение территорий и природных объектов, расположенных в пределах антропогенного воздействия, – актуальная и серьезная проблема. В городах основные выбросы в атмосферу и в водную среду происходят в результате деятельности промышленных предприятий и транспорта. При исследовании рек и озер урбанизированных районов накопление загрязнителей (биогенных элементов, тяжелых





металлов, нефтепродуктов и др.) происходит в донных отложениях, физико-химические свойства которых позволяют им «фиксировать» последствия как современного антропогенного воздействия на водные объекты, так и исторического (за определенный период времени). Цель доклада, тезисы (следующие четыре абзаца), которого представлены в данном сборнике, дать общую характеристику геохимических особенностей современных донных отложений малых озер промышленных городов Северо-запада России. Исследования проведены на примере водных объектов Мурманска, Мончегорска, Петрозаводска, Медвежьегорска, Суоярви и Архангельска. Кроме этого, для сравнения полученных данных по городских озерам и более глубокого понимания проблемы геохимических аномалий тех или иных элементов исследовались также озера фоновых и условно-фоновых районов. Вот ключевые тезисы доклада:

Геохимическими маркерами техногенного воздействия на озерные экосистемы и окружающую их среду могут выступать, как общеизвестные элементы-загрязнители (Pb, Cd, Ni, Zn, Cu, V и др.), так и щелочные металлы (Li, Rb, Cs) и редкоземельные элементы (Sc, Y и лантаноиды). Источниками поступления тяжелых металлов в воду городских озер Северо-запада России являются выбросы промышленных предприятий, котельных, ТЭЦ, автомобильного и железнодорожного транспорта. Литофильные элементы поступают в воду и отложения урбанизированных озер с пылью, образующейся в результате разрушения пород, четвертичных отложений и почвенного покрова городских территорий, что связано с их интенсивной эксплуатацией.

Медианные концентрации тяжелых металлов (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Co, Cr) в отложениях малых озер Республики Карелии (ключевой регион исследования) близки к средним содержаниям этих элементов в отложениях озер Мурманской области, Норвегии и скандинавских стран в целом. Рассчитанные фоновые значения загрязнителей могут использоваться при общей экологической оценке загрязнения озер, подверженных антропогенную воздействию. В результате исследования фоновых слоев (голоценовый возраст) отложений малых озер на территории Северо-запада России выявлены геохимические аномалии U, Мо, редкоземельных и других элементов в доиндустриальных слоях отложений, что связано с рудоносностью горных пород районов исследования и буферной способностью донных отложений, содержащих органическое вещество. Данный факт о природных аномалиях некоторых тяжелых металлов важно учитывать при оценке экологических рисков на водные объекты со стороны промышленных предприятий и транспорта.

Ключевыми формами нахождения загрязнителей (тяжелых металлов И сопутствующих их редких элементов) являются минеральная фаза и органическое вещество. В зависимости от конкретного озера с труднорастворимыми соединениями обычно связаны Pb, V, Ni, Zn, Sn, редкоземельные металлы, с органическим веществом донных отложений ассоциируется Cu, Mo, Sb. На долю подвижных (биодоступных) форм металлов обычно приходится не более 15% валовых концентраций того или иного элемента. Среди наиболее подвижных металлов выделяются Cd, Mn, Zn, Ni. В отложениях озер, расположенных вблизи крупных металлургических предприятий Северо-запада России, тяжелые металлы (Ni, Cu, Co, Pb) входят в состав минеральных техногенных частиц (шлак, частицы руды).

Комплексная оценка состояния экосистем городских озер проведена с учетом значений интегральных показателей индексов (Igeo, Pollution load index (PLI) и др.), нацеленных на выявления рисков для живых организмов, населяющих водоем, а также людей, использующих городские водные объекты в рекреационных целях. Кроме того, накопленный ущерб от загрязнения воды и донных отложений озер урбанизированных территорий тяжелыми металлами оценивался по состоянию бентосных сообществ и ихтиофауны, включая исследования миграции загрязнителей по пищевых целям. Получены





данные по накоплению тяжелых металлов в органах рыб озер городов Петрозаводска и Мурманска.

В качестве заключения для данных тезисов отметим практическую значимость проводимых исследований. Известно, что исследования городских водных объектов – важный элемент в общем экологическом мониторинге состояния урбанизированных территорий, нацеленном на контроль безопасности и комфорта городской среды. В этом отношении анализ уровня загрязнения воды и отложений озер, использующихся людьми в рекреационных целях, является необходимой задачей. Кроме этого, озерные отложения северных озер (особенно, территории Карелии и Архангельской области) обладают большим потенциалом для добычи сапропеля, богатого органическим веществом, и диатомита, состоящего из панцирей отмерших водорослей. Анализ геохимических особенностей таких отложений также важная практическая задача, учитывая, что в нормативных документах по добыче органических отложений, использующихся в сельском хозяйстве и медицине, необходимо вести контроль уровня содержания потенциально токсичных веществ, включая тяжелые металлы.

Работа поддержана из средств грантов РНФ № 19-77-10007 (исследования накопления тяжелых металлов) и № 22-27-00131 (исследования форм химических элементов), а также из средств темы НИР лаборатории геоэкологии и рационального природопользования Арктики ИППЭС КНЦ РАН № 1021111018324-1 (оценка общего загрязнения водных объектов).

# ДОДЕВОНСКИЕ ДОЛЕРИТЫ СРЕДНЕГО ТИМАНА

Соболева А.А., Андреичев В.Л., Голубева И.И., Бурцев И.Н. Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, aa soboleva@mail.ru

На Среднем Тимане широко представлены позднедевонские гипабиссальные породы основного состава, относящиеся к канино-тиманскому долеритовому комплексу, и более древние, выделяемые в среднетиманский метагаббро-долеритовый комплекс, условно датируемый поздним рифеем.

Долериты среднетиманского комплекса выходят на поверхность и вскрыты скважинами в юго-восточной части поднятия Четласский Камень, представляющего собой выступ верхнедокембрийского фундамента Печорской горстообразный (Тимано-Печорской) плиты (Костюхин, Степаненко, 1987, Степаненко, 1985). Тела долеритов локализованы вдоль зоны Центрально-Тиманского разлома и представлены дайками и силлами северо-западного простирания незначительной (первые метры – первые десятки метров) мощности, прорывающими осадочно-метаморфические образования четласской и быстринской серий верхнего рифея. Породы состоят из плагиоклаза (андезина-лабрадора) и клинопирокена (авгита), частично замещенного коричневой роговой обманкой или актинолитом. Вторичные минералы представлены эпидотом, хлоритом, иногда биотитом. Во внутренних частях более мощных тел в интерстициях присутствует микропегматит. По нормативному составу долериты относятся к кварцевым, реже – оливиновым толеитам. Они соответствуют континентальным базальтам и андезибазальтам нормального ряда (Костюхин, Степаненко, 1987) и характеризуются умеренным содержанием калия при К-Na типе щелочности, низкими титанистостью и глиноземистостью (табл.). Обогащение пород по сравнению со средним составом NMORB как крупноионными литофильными элементами (K, Rb, Ba), так и некоторыми высокозарядными (Th, Ta, Nb, LREE) позволяет предполагать, что выплавление базальтовой магмы происходило из неистощенного мантийного источника. Долериты преобразованы при региональном метаморфизме, не превышающем уровня биотитовой субфации зеленосланцевой фации.





Возрастное положение долеритов до настоящего времени остается предметом дискуссий по причине очень большого разброса К-Аг датировок в интервале 450–2800 млн лет. Наиболее популярным у исследователей был долеритовый силл, залегающий в сланцах паунской свиты (верхняя часть разреза быстринской серии) на р. Бобровой, для которого диапазон К-Аг возрастных значений по породе в целом, плагиоклазу, амфиболу и биотиту составил 780–2800 млн лет. (Мальков и др., 1971; Акимова, 1980; Фишман и др., 1981).

Компонент		1	2
SiO <sub>2</sub>	52.16	2.02	53.53
TiO <sub>2</sub>	1.27	0.26	1.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.52	0.65	14.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.99	0.91	1.22
FeO	7.64	1.02	8.43
MnO	0.14	0.03	0.14
MgO	8.18	1.51	7.58
CaO	6.64	0.75	7.53
Na <sub>2</sub> O	3.00	0.41	2.57
K <sub>2</sub> O	1.40	0.59	1.27
$P_2O_5$	0.36	0.22	0.16
ппп	3.50	0.62	2.51
Сумма	99.81	0.19	100.46

Таблица. Химический состав долеритов среднетиманского комплекса, мас. %

**Примечание:** 1 – средний состав (N=9) долеритов среднетиманского комплекса и среднеквадратичное отклонение по (Костюхин, Степаненко, 1987), 2 – обр. МТ16-36.

Для установления возраста этого силла нами из пробы долеритов MT16-36 (64°07′56.05″ с.ш., 52°07′02.451″ в.д.) были выделены и продатированы U-Pb (SIMS) методом отдельные зерна циркона. Для 12 аналитических точек в 11 зернах разброс индивидуальных  $^{206}$ Pb/ $^{238}$ U возрастов составляет 286–1779 млн лет (рис. А). Средний конкордантный возраст, рассчитанный для когерентной группы из пяти зерен (рис. В), составляет 525±7 млн лет (СКВО=0.0024). Зерна циркона этой возрастной группы характеризуется очень близкими составами: U – 129–215 г/т, Th – 64–128 г/т, сумма Y и REE – 2550–4424 г/т, Yb<sub>N</sub>/Sm<sub>N</sub> – 69–109, Eu<sub>N</sub>/Eu<sub>N</sub>\* – 0.21–0.23 (рис. С). По величине Th/U (0.49–0.68) и особенностям химического состава циркон этой возрастной группы соответствует циркону из магматических пород основного состава (рис. D). Следует отметить, что поле состава циркона из базитов перекрывается с полями циркона из гранитоидов и некоторых средних пород повышенной щелочности. Возраст зерен циркона этой группы мы считаем временем кристаллизации долеритов.

Одна аналитическая точка, в которой определен близкий к цирконам когерентной группы  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  возраст  $520\pm5$  млн лет, находится в кайме более древнего зерна с возрастом  $1115\pm38$  млн лет, но в этом цирконе в обеих зонах отмечается повышенное содержание LREE и Th, характерное по (Hoskin, 2005) для цирконов гидротермального происхождения.

Результаты датирования пяти более древних цирконовых зерен дают разброс от 615 до 1779 млн лет и соответствуют циркону разного состава: вариации U – 63–382 г/т, Th – 21–341 г/т, сумма Y и REE – 878–3266 г/т, Yb<sub>N</sub>/Sm<sub>N</sub> – 17–108, Eu<sub>N</sub>/Eu<sub>N</sub>\* – 0.05–0.69. Эти зерна, судя по распределению в них REE и величине Th/U 0.34–0.89, скорее всего, имеют магматический генезис. Мы предполагаем, что они являются ксеногенными и попали в долериты из вмещающих пород при формировании интрузива. Первичными источниками этих цирконовых зерен могли быть магматические породы основного, среднего и кислого состава (рис. D).





Самое молодое зерно циркона с возрастом  $286 \pm 3$  млн лет отличается невысоким содержанием суммы Y и REE (663 г/т) и низкими содержаниями легких REE (Yb<sub>N</sub>/Sm<sub>N</sub> = 328). Его возраст близок к <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar возрасту калиевого полевого шпата ультракалиевых трахитов Среднего Тимана – 293.5 ± 3.8 млн лет (Удоратина и др., 2016), что, возможно, связано с влиянием наложенных процессов на рассматриваемые долериты.



Рисунок. Результаты датирования и изучения состава циркона.

А – <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U возраст, В – диаграмма с конкордией для когерентной группы датировок, С – распределение REE, нормирование к составу хондрита CI (McDonough, Sun, 1995), D – фигуративные точки состава цирконов на диаграмме Y–Yb/Sm (Belousova et al., 2002). Цифрами обозначены поля состава циркона из различных магматических пород: 1 – гранитоидов, 2 – базитов, 3 – лампроитов, 4 – кимберлитов, 5 – карбонатитов, 6 – нефелиновых сиенитов и сиенитовых пегматитов, 7 – ларвикитов, 8 – сиенитовых пегматитов, 9 – сиенитов. На всех графиках подписаны номера аналитических точек. Черным выделены данные по зернам циркона, выбранным для определения возраста кристаллизации долерита, серым – по ксеногенным цирконам. Пунктирной линией на рис. С отмечены составы зерна циркона предположительно гидротермального генезиса.

Таким образом, на основании результатов U-Pb датирования циркона, возраст среднетиманского комплекса следует считать раннекембрийским, что не противоречит геологической позиции базитов.

Работы проводились в рамках темы НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН «Глубинное строение, геодинамическая эволюция, взаимодействие геосфер, магматизм, метаморфизм и изотопная геохронология Тимано-Североуральского литосферного сегмента».

### Литература:

Акимова Г.Н. Геохронология докембрия Тимана // Сов. геология. 1980. № 12. С. 71-85.





Костюхин М.Н., Степаненко В.И. Байкальский магматизм Канино-Тиманского региона. Л.: Наука, 1987. 232 с.

Мальков Б.А., Силин Ю.И., Цовбун Я.М. К вопросу о возрасте диабазов в составе метаморфических толщ Тимана // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1971. № 7. С. 115–122.

Степаненко В.И. Позднепротерозойские базиты Канино-Тиманского региона // Магматизм севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1985. С. 40–50. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР. Вып. 53).

Удоратина О.В., Травин А.В., Куликова К.В., Варламов Д.А. Свидетельства раннепермского импульса ультракалиевого магматизм на Среднем Тимане // Бюллетень МОИП. Отд. геол. 2016. Т. 91. № 2–3, с. 29–35.

Фишман М.В., Андреичев В.Л., Естафьева А.Д. Каталог определений возраста горных пород СССР радиологическими методами (северо-восток европейской части СССР, север Урала, Пай-Хой, Новая Земля). Сыктывкар: Ин-т геологии Коми фил. АН СССР, 1981. 181 с. Деп. в ВИНИТИ. № 531–82.

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 // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2002. V. 143. P. 602–22.

Hoskin P.W.O. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 637–648.

McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.

# ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И МЕТАЛЛОГЕНИИ ТЕРРИТОРИИ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ АНТРОПОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ (НАКИПИ)

## Соктоев Б.Р.<sup>1</sup>, Фархутдинов И.М.<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, bulatsoktoev@tpu.ru <sup>2</sup>Государственный геологический музей им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа, Россия

Природные осадочные карбонатные образования (травертины, сталактиты, сталагмиты) информативностью при обладают высокой изучении различных процессов (тектоническая активизация, палеосейсмические геологических И палеоклиматические события и др.), в том числе как индикатор геохимических специализаций отдельных блоков земной коры (Карбонаты ..., 1987; Fairchild, Treble, 2009; Pentecost, 2005; Tanner, 2010; Zhang et al., 2017). Подобные карбонатные образования можно рассматривать как пример специфического геохимического сорбционного барьера (Крайнов, Швец, 1987), при котором происходит осаждение не только двухвалентных элементов, но и многих других вследствие малой величины показателя произведения растворимости. Это явление положено в основу различных методов поисков месторождений полезных ископаемых, в том числе по карбонатным минералам (Наумов, 1959).

Формирование близких к ним по минеральному и химическому составу, а также условиям образования карбонатных образований – накипи – можно наблюдать в антропогенных условиях. Их образование является сложным физико-химическим процессом и примером функционирования термодинамического и испарительного геохимических барьеров (Перельман, 1972). Как и в случае с природными карбонатами, антропогенные карбонаты обладают информативностью, прежде всего, о геохимической специализации водовмещающих пород, что может быть использовано в эколого-геохимических исследованиях (Арынова, 2017; Барановская, 2011; Монголина, 2011; Соктоев, 2015; Шарипова и др., 2022; Язиков, 2006; Farkhutdinov et al., 2021; Tapkhaeva et



al., 2010). Целью данной публикации является обоснование влияния особенностей геологического строения и металлогении территории на элементный состав антропогенных карбонатов.

Более чем 30-летними исследованиями антропогенных карбонатов охвачены территория Южной Сибири (Алтайский, Забайкальский края, Иркутская, Кемеровская, Томская области, Республики Алтай, Бурятия, Тыва), Европейской части России (Оренбургская, Ростовская, Челябинская области, Республики Крым, Татарстан), а также (Акмолинская, Казахстана Алматинская, Кызылординская, Северо-Казахстанская, Павлодарская, Туркестанская области) и сформирована база данных (~1500 проб), проанализированных современными аналитическими методами (ИНАА, ICP-MS, XRD, СЭМ, f-радиография). Накопление и обработка аналитических данных проводились с использованием программ «Statistica» и «Microsoft Excel». Выборки создавались по региону в целом, районам и населенным пунктам, по исследуемым территориям в отдельности. Для сравнительных характеристик рассчитывались коэффициенты парной корреляции, по значениям которых были построены дендрограммы корреляционной матрицы. Для выявления геохимической специализации рассчитывались коэффициенты концентрации (КК) относительно содержания химических элементов в фоновых показателях: кларк осадочных карбонатных пород (Григорьев, 2009), накипь из воды оз. Байкал (Соктоев, 2015), региональное среднее содержание.

Элементный состав антропогенных карбонатов неоднороден и отражает, прежде всего, геохимические особенности природных вод, из которой они формируются. Главными химическими элементами в накипи являются Ca, Na, Fe: содержание этих элементов варьирует в широких пределах с минимальными концентрациями более n\*10 мг/кг. К числу макрокомпонентов в составе накипи можно также отнести Zn, Sr, Ba. Особенности распределения других химических элементов в накипи определяются, прежде всего, геохимическими особенностями водовмещающих пород, обусловленных влиянием геологического строения и металлогении территории. Среди объектов, определяющих геохимическую специализацию антропогенных карбонатов, выделяются: 1) крупные структуры; 3) геохимически специализированные комплексы горных пород; 4) месторождения и рудопроявления.

Значимые различия в элементном составе антропогенных карбонатов в зонах сочленения крупных геологических структур (платформенные и горно-складчатые области) были выявлены нами на территории Башкирии (зона сочленения Восточно-Европейской платформы и Уральских гор) и Байкальского региона (Сибирская платформа и Саяно-Байкальская складчатая область). На более низком иерархическом уровне аналогичная картина наблюдалась на примерах Предуральского прогиба и Уральских гор (Башкирия), Присаянского прогиба и южной части Сибирской платформы. Среди особенностей необходимо отметить следующие: а) более высокие содержания большинства химических элементов в антропогенных карбонатах в пределах горно-складчатых областей; б) отражение химического состава преобладающих типов горных пород в отдельных тектонических структурах в элементном составе накипи, например, юрские угленосные отложения (Присаянский прогиб) и кембрийские соленосные и гипсоносные отложения (южная часть Сибирской платформы).

Вклад рифтогенных структур и соответствующих наложенных геохимических процессов в элементный состав накипи был выявлен на примере впадин мезозойского и кайнозойского возраста в пределах Байкальской рифтовой системы. Наиболее контрастная геохимическая специализация антропогенных карбонатов наблюдается в пределах более молодых (кайнозойских) впадин: U, P3Э, редкие металлы – Баргузинская впадина, Ag, Au – Тункинская впадина. Для впадин мезозойского возраста характерна, прежде всего,



ураново-редкоземельная специализация: концентрация U в накипи здесь достигает 330 мг/кг.

Среди геохимически специализированных комплексов горных пород наблюдается наибольшее разнообразие при выявлении их влияния на геохимическую специализацию антропогенных карбонатов. Контрастные геохимические аномалии в элементном составе накипи выявлены в районах развития гранитоидов, эклогитов, карбонатных пород, угольных отложений, черносланцевых толщ, медистых песчаников в различных регионах.

Наиболее контрастные геохимические аномалии в антропогенных карбонатах выявлены в районах расположения рудопроявлений и месторождений различных видов минерального сырья.

Так, на территории Бурятии, Забайкальского края, Кемеровской, Томской, Акмолинской, Алматинской, Кызылординской, Северо-Казахстанской, Павлодарской, Туркестанской областей аномальные концентрации U в антропогенных карбонатах пространственно тяготеют к крупным известным или потенциальным урановорудным районам (Алтае-Саянская, Забайкальская, Северо-Казахстанская, Шу-Сарысуйская, Илийская урановорудные провинции).

Повышенные концентрации Ag, Au в антропогенных карбонатах также приурочены к золоторудным объектам или геохимически специализированным комплексам. Например, Тункинская впадина является областью сноса для геохимически специализированных на Аи минерагенических зон (Окинской и Хамар-Дабанской). В Павлодарской области аномальные содержания этих же элементов в накипи пространственно локализованы вокруг Майкаинского золоторудного поля и месторождения полиметаллических руд Алпыс. В южной и юго-восточной части Томской области также выявлены ореолы повышенных содержаний Ag и Au, вероятной причиной которых могут служить структур влияние горно-складчатых погребенные россыпи, либо областей, продолжающихся под осадочным чехлом Западно-Сибирской плиты. Это подтверждается данными по повышенным концентрациям благородных металлов в накипи в северной части Кемеровской области (Мариинский, Тисульский, Чебулинский районы).

Геохимическая специализация на REE и Th антропогенных карбонатов в южной части Томской области и северной части Павлодарской области позволяет предположить их связь с распространением циркон-ильменитовых россыпей в краевых прогибах фундамента Западно-Сибирской платформы. Аналогичная геохимическая специализация выявлена в районе расположения Жарчихинского редкометального рудного узла и Эгитинского кварцкарбонат-флюоритового месторождения (Бурятия).

В качестве аддитивных, усиливающих влияние фактора месторождений, факторов могут выступать хвостохранилища горнорудных предприятий, формирующиеся при разработке месторождений полезных ископаемых (Республики Алтай, Башкортостан, Бурятия, Кемеровская область), где геохимическую специализацию антропогенных отложений формируют попутные химические элементы.

Таким образом, проведенные исследования показывают высокую потенциальную информативность элементного состава антропогенных карбонатов (накипи)в вопросе отражения влияния особенностей геологического строения и металлогении территории. Это позволяет использовать данную среду как косвенный поисковый признак на руды ряда химических элементов (Ag, Au, Th, U, REE, полиметаллы и другие).

Исследование частично выполнено в рамках реализации гранта Российского научного фонда (№ 20-64-47021). Обработка данных по Республике Башкортостан выполнена в рамках реализации гранта Российского научного фонда (№ 22-27-00748).

### Литература:

Арынова Ш.Ж. Элементный состав солевых образований из природных пресных вод как индикатор экологической безопасности водопользования: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2017. 22 с.



65 net

Барановская Н.В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Томск, 2011. 46 с.

Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.

Карбонаты: минералогия и химия / пер. с англ. / под ред. Р.Дж. Ридера. М.: Мир, 1987. 496 с.

Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. М.: Недра. 1987. 237 с.

Монголина Т.А. Геохимические особенности солевых отложений (накипи) питьевых вод как индикатор природно-техногенного состояния территории: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2011. 21 с.

Наумов, Г. Б. К вопросу о карбонатной форме переноса урана в гидротермальных растворах // Геохимия. 1959. № 1. С. 6–20.

Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра. 1972. 288 с.

Соктоев Б.Р. Геохимия карбонатной составляющей природных пресных вод и ее индикаторное значение в эколого-геохимических и прогнозно-металлогенических исследованиях (на примере Байкальского региона): автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2015. 22 с.

Шарипова Б.У., Какабаев А.А., Барановская Н.В., Арынова Ш.Ж., Корогод Н.П. Геохимические особенности солевых образований питьевых вод Южного Казахстана // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333, № 7. С. 137–148.

Язиков Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: автореф. дис. ... д-ра. геол.-минерал. наук. Томск, 2006. 47 с.

Fairchild I.J., Treble P.C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change // Quaternary Science Reviews. 2009. V. 28. P. 449–468.

Farkhutdinov I., Soktoev B., Zlobina A., Farkhutdinov A., Zhang C., Chesalova E., Belan L., Volfson I. Influences of geological factors on the distribution of uranium in drinking water limescale in the junction zone of the East European platform and the southern Urals // Chemosphere. 2021. Vol. 282. Article number 131106,

Pentecost A. Travertine. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 2005. 445 p.

Tanner L.H. Continental carbonates as indicators of paleoclimate // Developments in Sedimentology. 2010. V. 62. P. 179–214.

Tapkhaeva A.E., Taisaev T.T., Rikhvanov L.P., Yazikov E.G., Baranovskaya N.V. Geochemical specialization of limescale of water sources illustrated by two regions in Siberia // Contemporary Problems of Ecology. 2010. Vol. 3(4). P. 498–507.

Zhang K.-J., Li Q.-H., Yan L.-L., Zeng L., Lu L., Zhang Y.-X., Hui J., Jin X., Tang X.-C. Geochemistry of limestones deposited in various plate tectonic settings // Earth-Science Reviews. 2017. V. 167. P. 27–46.

# ПЛУТОНОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ЗОЛОТО-КВАРЦЕВОЙ БЕРЕЗИТ-ЛИСТВЕНИТОВОЙ ФОРМАЦИИ: Sb СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ РУД, СОПРЯЖЁННЫХ С ТОНАЛИТ-ПЛАГИОГРАНИТОВОЙ ФОРМАЦИЕЙ, И Sb-Bi СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ РУД, СОПРЯЖЁННЫХ С ГРАНОДИОРИТ-АДАМЕЛЛИТОВОЙ И МОНЦОНИТ-ГРАНОСИЕНИТ-ГРАНИТНОЙ ФОРМАЦИЯМИ

### Спиридонов Э.М.

МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, ernstspiridon@gmail.com

По типу предрудных или рудосопровождающих магматических образований выделены гидротермальные месторождения золота плутоногенные («мезотермальные»), вулканогенные (колчеданные и «эпитермальные»), вулканогенно-плутоногенные, амагматичные («телетермальные») (Lindgren, 1933; Шнейдерхён, 1951; Билибин, 1959; Смирнов, 1974; Спиридонов, 1987).





Плутоногенные месторождения золото-кварцевой формации сопряжены с тоналитплагиогранитными, гранодиорит-адамеллитовыми и монцонит-граносиенит-гранитными комплексами складчатых областей. Месторождения формировались в условиях закрытой системы, т.е. при повышенном давлении (Р). Величина Р определялась положением верхней кромки гидротермальной системы, как правило, расположенной близ верхней кромки интрузивов или несколько выше. Самые низкие оценки Р по ГЖВ в ранней генерации кварца и карбоната руд – 0,3–0,6 кб (Спиридонов, 1995; Sillitoe, Thompson, 1998), что отвечает минимальным глубинам формирования ~1–1.5 км. Максимальные оценки – до 3,5– 4 кб (~12–15 км) (Спиридонов и др., 1995; Hodson et al., 1995). Типична большая протяжённость золотого оруденения по вертикали (Hulun, 1930; Lindgren, 1933; Шнейдерхён, 1958; Boyle, 1979; Nesbitt, 1988; Leith et al., 1991; Hodson et al., 1995; Sillitoe, Thompson, 1998). Месторождения связаны с гранитоидными интрузивами парагенетически.

Au оруденение порождено процессами среднетемпературного (380–310° С) (сероводородно)-хлороводородно-углекислого метасоматоза березитизациилиственитизации, которые геологически одновозрастны наиболее поздним дайкам глубинного происхождения – гранитоид-порфирам и/или спессартитам. Особую роль в переносе и отложении Аи сыграла углекислота. Основная причина рудоотложения гетерогенизация H2O-CO2 золотоносных растворов и связывание CO2 в карбонатах березитов-лиственитов. Углеводороды и битумоиды, которые мигрировали в кварцевые жилы и околожильные метасоматиты, - геохимические барьеры для золота, в местах их скоплений возникли рудные столбы. С процессами березитизации-лиственитизации связано формирование основного объёма жильного кварца рудных жил и штокверков (ранняя шеелит-кварцевая минеральная ассоциация). Далее формируется ассоциация ранних сульфидов (незолотоносные пирит и арсенопирит с электронным типом проводимости). Затем образуется карбонат-полисульфидная минеральная ассоциация с пиритом и арсенопиритом с дырочным типом проводимости, которые часто были неплохими осадителями золота. Золотоносность руд определяется развитием поздней продуктивной минеральной ассоциации с самородным золотом и/или теллуридами золота. Для этих месторождений характерно центростремительное распространение минеральных ассоциаций – продуктивная часто развита среди карбонат-полисульфидной. Температура образования продуктивной минеральной ассоциации 210-150, обычно 190-170° С. Это объясняет то, что месторождения Аи тяготеют к одновозрастным малым интрузивам и дайкам и только к краевым частям более крупных интрузивов, так как те и другие успевают остыть до нужной температуры, иначе золото рассеивается! Основные осадители золота из рудоносных гидротерм – метан и углеводороды, графитоид и пирротин (Спиридонов, 1995).

Минеральный состав руд месторождений плутоногенной золото-кварцевой березитлиственитовой формации обусловлен следующими факторами:

Фациями по составу рудовмещающей среды (мусковит, фенгит и галенит среди калийных кремнекислых пород, халькопирит и пирротин среди базитов, Сг мусковитфенгит = фуксит, герсдорфит и сульфиды никеля среди гипербазитов, обилие сульфидов и особенно арсенопирита среди черносланцевых пород, дефицит сульфидов вплоть до их полного отсутствия среди крупных тел магматических пород...) (Hulin, 1930; Кутюхин, 1937; Иванов, Переляев, 1941; Бородаевский, Бородаевская, 1946; Золотые..., 1947; Спиридонов и др., 1974, 1980, 1986а, 1995; Бородаевский и др., 1984; Сазонов, 1984; Leith at al., 1991; Спиридонов, 1995, 1998, 2014-2015).

Фациями глубинности формирования месторождений (минералы сурьмы в гипабиссальных, минералы теллура – в абиссальных) (Спиридонов и др. 1974; Назьмова и др., 1975; Спиридонов, 1985, 1995, 2014–2015).

Типом рудоносных гранитоидов – Sb специализация степнякит-тоналитплагиогранитных комплексов (Hulin, 1930; Lindgren, 1933; Булынников, 1948; Шер, 1972, 1974; Назьмова и др., 1985; Boyle, 1979; Спиридонов и др., 1980, 1986 a, б, 1995;



Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ г. Иркутск, 21–25 ноября 2022 г.



Спиридонов, 1987, 1995, 2014-2015) и Sb-Bi специализация гранодиорит-адамеллитовых и монцонит-граносиенит-гранитных комплексов (Lindgren, 1933; Кутюхин, 1937; Булынников, 1948; Шер, 1972, 1974; Boyle, 1979; Сахарова и др., 1983; Спиридонов, 1987, 1995, 2014–2015). Содержание Bi в золотых рудах изменяется от первых ppm (тоналитплагиогранитные комплексы) до n10 ppm (гранодиоритовые комплексы) и до 1000 ppm и более (адамеллитовые и монцонитовые комплексы). Для золотых руд, сопряжённых с Na гранитоидными комплексами, характерны антимонит, бертьерит (рис. 1), сульфосоли Pb-Sb ряда буланжерит – фюлёппит (рис. 2), сульфосоли Ag-Pb-Sb, тетраэдрит, ауростибит. Антимонит, бертьерит и сульфосоли Ag-Pb-Sb развиты в гипабиссальных месторождениях.



Рисунок 1. Ртутистое серебристое золото в агрегате антимонита и бертьерита (с красной побежалостью, слева) и агрегате антимонита (справа). Рельефный светло жёлтый микро сферолитовый Sb-As пирит, Тёмно-серый – кварц. В отражённом свете при 1 николе. Поле зрения 2 мм. Кварцитовые Горки-IV, гор. – 308 м. Северный Казахстан. Фото автора.



Рисунок 2. Серебристое золото, сфалерит, обильные тетраэдрит, цинкенит и джемсонит, которые окрасили жильный кварц в серый цвет. Акбакай. Центр. Казахстан. Фото автора.

Для золотых руд, сопряжённых с К гранитоидными комплексами, характерны айкинит, сульфосоли Pb-Bi, сульфосоли ряда айкинит – висмутин, самородный висмут, теннантит – тетраэдрит, мальдонит, в наиболее глубинных месторождениях концентрируются теллуриды висмута (рис. 3).

Выполнено по плану научно-исследовательских работ кафедры минералогии МГУ с использованием оборудования, полученного по программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.






Рисунок 3. Высокопробное (995) золото в срастании с теллуровисмутитом и тетрадимитом. Кварц растворён в плавиковой кислоте. 11 мм. Северное Аксу, гор. – 110 м. Северный Казахстан. Фото автора.

## Литература:

Билибин Ю.А. Общие вопросы металлогении золота. В кн.: Избр. труды. М.: изд. АН СССР. 1959. Т. 2. С. 238–339.

Бородаевский Н.И., Бородаевская М.Б. Берёзовское рудное поле. М.: Металлургиздат. 1946. 216 с.

Бородаевский Н.И., Ершова Н.А., Егоров Н.А. и др. Берёзовское месторождение. В кн.: Золоторудные месторождения СССР. Т. І. М.: Недра. 1984. С. 7–53.

Булынников А.Я. Золоторудные формации и золотоносные провинции Алтае-Саянской горной системы. Томск: изд. Томского университета. 1948. 299 с.

Вейц М.В., Крикунова Н.П., Слюсарёв А.П. Редкие минералы золоторудного месторождения Жана-Тюбе (Северный Казахстан). В кн.: Минералогия и геохимия Центрального Казахстана. Алма-Ата: Наука. 1971. С. 16–35.

Золотые месторождения Урала и Казахстана. Свердловск: Металлургиздат. 1947. 271 с.

Иванов А.А., Переляев А.П. Минералы группы золота. В кн.: Минералогия Урала. Т. II. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1941. С. 60–101.

Кутюхин П.И. Вещественный состав руд Берёзовского золоторудного месторождения и типы кварцевых жил // Труды Свердловского горного института. Свердловск: 1937. 93 с.

Назьмова Г.Н., Спиридонов Э.М., Шалаев Ю.С. Ауростибит месторождения Бестюбе в Северном Казахстане (первая находка в СССР) // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. С. 687–689.

Сазонов В.Н. Березит-лиственитовая формация и сопутствующее ей оруденение (на примере Урала). Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР. 1984. 208 с.

Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н., Спиридонов Э.М. Первая находка мальдонита в Сибири // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 4. С. 960–962.

Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра. 1974. 620 с.

Спиридонов Э.М. Минеральные ассоциации золото-теллуридного месторождения Южное Аксу в Северном Казахстане // Зап. Узбек. Отд. ВМО. 1985. Вып. 38. С. 90–95.

Спиридонов Э.М. Типоморфные особенности блёклых руд некоторых плутоногенных, вулканогенных, телетермальных месторождений золота // Геология рудных месторождений. 1987. Т. 29. № 6. С. 83–91.

Спиридонов Э.М. Зависимость минерального состава плутоногенных гидротермальных месторождений золота от состава вмещающей среды // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 2. С. 1–3.

Спиридонов Э.М. Инверсионная плутоногенная золото-кварцевая формация каледонид севера Центрального Казахстана // Геология рудных месторождений. 1995. Т. 37. № 3. С. 179–207.

Спиридонов Э.М. Новые данные по минералогии месторождений плутоногенной золото - кварцевой формации севера Центрального Казахстана // Тр. Минерал. музея РАН им. А.Е. Ферсмана. 2014. Вып. 49. С. 58–75. 2015. Вып. 50. С 69–82.





Спиридонов Э.М., Назьмова Г.Н., Шалаев Ю.С., Шавкин Г.Н. Месторождение Бестюбе. Месторождение Джеламбет. В кн.: Геология золоторудных м-ний СССР. Т. П. М.: Недра, 1986 а. С. 32–43, 44–56.

Спиридонов Э.М., Петрова И.В., Дашевская Д.М. и др. Рощинит Ag<sub>19</sub>Pb<sub>10</sub>Sb<sub>51</sub>S<sub>96</sub> – новый минерал из группы андорита // Зап. ВМО. 1980. Ч. 119. Вып. 5. С. 24–32.

Спиридонов Э.М., Соколова Н.Ф., Гапеев А.К. Минеральные ассоциации золототеллуридного месторождения Жана-Тюбе в Северном Казахстане // Геология рудных месторождений. 1974. № 1. С. 54–65.

Спиридонов Э.М., Спиридонов Ф.М., Кабалов Ю.К. и др. Златогорит CuNiSb<sub>2</sub> - новый минерал лиственитизированных родингитов месторождения Золотая Гора (Средний Урал) // Вестник МГУ. Сер. геология. 1995. № 5. С. 57–64.

Спиридонов Э.М., Филипьев М.П., Балашов Е.П., Шавкин Г.Н. Месторождение Кварцитовые Горки. В кн.: Геология золоторудных месторождений СССР. Т. П. М.: Недра, 1986 б. С. 75–86.

Шер С.Д. Металлогения золота (С. Америка, Австралия, Океания). М.: Недра, 1972. 295 с.

Шер С.Д. Металлогения золота (Евразия, Африка, Юж. Америка). М.: Недра, 1974. 256 с.

Шнейдерхён Г. Месторождения полезных ископаемых. М.: ИЛ. 1958. 501 с.

Boyle R.M. The geochemistry of gold and its deposits (together with a chapter on geochemical prospecting for the element // Bull. Geol. Surv. Canada. 1979. № 280. 584 p.

Hodgson C.J., Love D.A., Hamilton J.V. Giant mesothermal gold deposits: descriptive characteristics, genetic model and exploration are selection criteria. In: Giant ore deposits. SEG SP-2. 1995. P. 157–206.

Hulin C.D. A Mother Lode gold ore // Econ. Geol. 1930. Vol. 25. P. 348–355.

Leitch C.H.B., Godwin C.I., Brown T.H., Taylor B.E. Geochemistry of mineralizing fluids in the Bralone-Pioneer mesothemal gold vein deposit, British Columbia, Canada // Econ. Geol. 1991. Vol. 86. P. 318–353.

Lindgren W. Mineral deposits, 4th ed. New York -London: McGraw - Hill Book Company, 1933. 930 p.

Nesbitt B.E. The gold deposit continuum: a genetic model for lode Au mineralization in the continental crust // Geology. 1988. Vol. 16. P. 1044–1048.

Sillitoe R.H., Thompson J.F.H. Intrusion-related vein gold deposits: types, tectono-magmatic setting and difficultes of distingtion from orogenic gold deposits // Resour. Geol. 1998. Vol. 48. P. 237–250.

## НЕОБЫЧНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ МИНЕРАЛОВ ЗОЛОТА В УЧАСТКАХ НАЛОЖЕНИЯ СУРЬМЯНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ С САМОРОДНОЙ СУРЬМОЙ НА ЗОЛОТО-ВИСМУТОВУЮ С САМОРОДНЫМ ВИСМУТОМ В ДАРАСУНСКОМ ВУЛКАНОГЕННО-ПЛУТОНОГЕННОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ В МЕЗОЗОИДАХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

## Спиридонов Э.М., Кочетова К.Н., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Коротаева Н.Н. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, ernstspiridon@gmail.com

Орогенное вулканогенно-плутоногенное месторождение золота Дарасунское березитлиственитовой золото – сульфидно - кварцевой формации (Тимофеевский, 1972; Спиридонов, Кривицкая, Брызгалов, 2010-2022) позднеюрского возраста (Чернышов и др., 2014) размещено в мезозоидах Восточно-Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса (Хаин, 2001); приурочено к орогенному Северо - Даурскому сводовому поднятию (Фогельман, 1962). Месторождение включает Au-Bi-Te и послезолоторудную Sb минерализации (Филимонова, 1967; Сахарова, Кривицкая, 1970; Ляхов, 1975; Прокофьев, Зорина, 1988; Брызгалов и др., 2007; Кривицкая и др., 2012; Спиридонов и др., 2022). Золотоносные карбонат-кварц-сульфидные жилы Западного участка месторождения, сложенного в основном габброидами и габбро-амфиболитами с включениями метагипербазитов, окружены ореолами доломит-сидеритовых лиственитов. Их руды





формировались при пониженной  $aS_2$ , обогащены пирротином, пиритом, халькопиритом, арсенопиритом, кубанитом, содержат висмутин (Bi<sub>1.89–1.98</sub>Sb<sub>0.11–0.02</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и галеновисмутит PbBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, местами - гнёзда самородного висмута и икунолита Bi<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (Сахарова, Кривицкая, 1970; Спиридонов и др., 2022б). Икунолит в значительной степени распался на висмут и висмутин (Bi<sub>1.91–1.97</sub>Sb<sub>0.09–0.03</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Высокопробное золото – I (970–925) в этих рудах ассоциирует с висмутином и галеновисмутитом. В гнёздах самородного висмута и икунолита вместо этого золота возник обильный мальдонит Au<sub>2</sub>Bi. Его состав Au<sub>1.988–2.003</sub>Bi<sub>1.012–0.997</sub>, средний – Au<sub>1.997</sub>Bi<sub>1.003</sub> (Спиридонов и др., 2022б). Мальдонит был широко развит в рудах Западного участка Дарасуна, богатых самородным висмутом и икунолитом. При воздействии более поздних гидротерм с несколько повышеной  $aS_2$  часть мальдонита распалась с образованием беспримесного золота II с пробностью 1000 и самородного висмута (рис. 1). Вероятная реакция этого процесса: Au<sub>2</sub>Bi + следы S<sub>2</sub> p-p  $\rightarrow$  2 Au + Bi.



**Рисунок 1.** Реликты мальдонита среди продуктов его распада – беспримесных золота и висмута. Судя по морфологии золота, произошла собирательная перекристаллизация продуктов распада мальдонита. В отражённых электронах.

Мальдонит был важным промежуточным коллектором золота. При дальнейшем и существенном повышении *a*S<sub>2</sub> в золотоносных гидротермах мальдонит был массово замещён джонасонитом (рис. 2, 3). В рудах Дарасуна видно прямое замещение мальдонита – джонасонитом, вероятная реакция замещения: Au<sub>2</sub>Bi + 5 Bi + 2 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + S<sub>2</sub> p-p→ 2 AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub>.

Состав джонасонита варьирует от преобладающего в дарасунских рудах беспримесного  $AuBi_5S_4$  до  $Au(Bi,Pb)_5S_4$  с 1–6 мас. % Pb, когда среди замещённых минералов присутствовал галеновисмутит. Состав джонасонита без свинца  $Au_{0.992-1.005}(Bi_{4.920-5.002}Sb_{0-0.047})_{4.982-5.002}S_{3.994-4.043}$ ; средний –  $Au_{0.999}(Bi_{4.981}Sb_{0-0.014})_{4.995}S_{4.006}$  (n=20); джонасонита с примесью свинца –  $Au_{0.992-1.011}(Bi_{4.596-4.939}Pb_{0.061-0.394}Sb_{0-0.031})_{4.985-5.016}S_{3.987-4.015}$ ; его средний состав отвечает  $Au_{1.000}(Bi_{4.787}Pb_{0.202}Sb_{0.007})_{4.996}S_{4.004}$  (n=16) (Спиридонов и др., 20226).

Местами руды с золотом 1 и джонасонитом брекчированы, на них наросли и их пересекли агрегаты сульфовисмутидов свинца (козалит, кобеллит, канниццарит), сульфотеллуридов висмута (теллуржозеит...) и зональное золото III с пробностью от 917 (в центре) до 762 (в оторочках). Эти образования - производные более дифференциированных и низко температурных золотоносных гидротерм, в которых произошло накопление Sb, Ag, Te. Ещё более поздние образования золотых руд Западного участка – электрум (золото IV, с пробностью до 509), с которым ассоциируют гессит Ag<sub>2</sub>Te, петцит AuAg<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>, цумоит Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> (Кривицкая и др., 2012).







Рисунок 2. Реликты мальдонита (белое, 4, 5) среди замещающего джонасонита (светло серый). Беспримесное золото (Au) В отражённых электронах.



Рисунок 3. Джонасонит насыщенного сероватого цвета в срастаниях с висмутином (матрица) и самородным висмутом (белый). В отражённом свете, при 1 николе.

Послезолоторудная сурьмяная минерализация Дарасуна возникла из малосолёных растворов от 170 до 110° С (Ляхов, 1975; Прокофьев, Зорина, 1996). Послезолоторудные образования Западного участка включают сульфосоли Pb-Sb (моелоит и др.), халькостибит, антимониды никеля, самородную сурьму (Сахарова, Кривицкая, 1970а, в; Брызгалов и др., 2007; Спиридонов и др., 2022а). При наложении на золотые руды жил 4 и 5 Электрические и Пирротиновая Западного участка месторождения Дарасунское с мальдонитом, беспримесным золотом, самородным висмутом и джонасонитом Sb минерализации с самородной сурьмой возникли псевдоморфозы ауростибита по минералам золота. Ауростибит псевдоморфоз по самородному золоту I содержит 1–3 мас. % Ві и до 1.5 мас. % As. В этих же рудах относительно широко распространены псевдоморфозы ауростибита по мальдониту. Их размер обычно менее 30 мкм, форма от неправильной до ромбовидной. Ауростибит псевдоморфоз по мальдониту содержит 4-10 мас. % Ві и от следов до 1.5 мас. % Аѕ. Вариации состава ауростибита из псевдоморфоз по мальдониту – Аи0.996- $1.011(Sb_{1.784-1.896}Bi_{0.067-0.216}As_{0-0.084})_{1.989-2.004};$ средний состав минерала Au<sub>1.002</sub>(Sb<sub>1.826</sub>Bi<sub>0.155</sub>As<sub>0.017</sub>)<sub>1.998</sub>. Вероятная реакция замещения мальдонита ауростибитом при воздействии поздних сурьмянистых гидротерм: 2 Au<sub>2</sub>Bi + 6 Sb p-p + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> p-p  $\rightarrow$  4 Au(Sb,Bi)<sub>2</sub> + (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Это объясняет появление висмутина в составе дарасунской сурьмяной минерализации. Ауростибит внутренних зон псевдоморфоз по продуктам распада мальдонита – самородным золоту и висмуту содержит рекордное количество – до 18 мас. % Ві. Состав такого ауростибита – Au1.001-1.003(Sb1.582-1.623Bi0.376-0.415)1.997-1.999; средний состав минерала отвечает Au1.002(Sb1.603Bi0.395)1.998 (Спиридонов и др., 2022а).

Специфика дарасунских руд в том, что значительная часть метакристаллов ауростибита развита внутри выделений раннего золота. Этот ауростибит содержит 1.5 мас. % Ві и 0.2 мас. % Аs, замещающих Sb; его состав – Au0.998–1.005(Sb1.947–1.965Bi0.024–0.036As0.009–0.017)1.995-2.002; средний состав – Au1.001(Sb1.956Bi0.031As0.012)1.999. Ауростибит не содержит серебро. Серебро, сброшенное при замещении раннего самородного золота ауростибитом, фиксировано около его метакристаллов и прожилков в очень неоднородных реакционных каймах новообразованных минералов золота (рис. 4). Это – новообразованные золото V (пробность 922–712, преобладает 919–911) и электрум (пробность 693–584, преобладает 625–604).





Распределение пробности новообразованных минералов ряда золото – серебро в составе сурьмяной минерализации вулканогенно-плутоногенного месторождения Дарасун – весьма неравномерное, «рваное».



**Рисунок 4.** Метакристаллы ауростибита (12–14, 17–19) внутри золота I с пробностью 948–935. Вокруг ауростибита развито реакционные оторочки золота V и электрума с пробностью 922–584. В их составе фиксировано серебро, сърошенное при замещении золота I – ауростибитом.

Наличие в одних и тех же рудных жилах и, даже, в одних и тех же небольших штуфах – минералов, возникших при крайне низкой  $aS_2$  (висмут, мальдонит, ауростибит), и минералов, аозникших при весьма высокой  $aS_2$  (джонасонит), – свидетельство весьма изменчивых условий формирования вулканогенно-плутоногенного месторождения Дарасунское. Руды жил 4 и 5 Электрическая и Пирротиновая Западного участка Дарасуна содержат заметное количество мальдонита, джонасонита, ауростибита, которые не цианируются. Если схема переработки этих золотых руд включает процесс цианирования, то такие руды до цианирования необходимо обжигать на воздухе, чтобы избежать существенных потерь Au.

Выполнено по плану научно-исследовательских работ кафедры минералогии МГУ с использованием оборудования, полученного по программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

## Литература

Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Спиридонов Э.М. Первая находка нисбита и ауростибита в Восточном Забайкалье // Докл. РАН. 2007. Т. 417. № 2. С. 229–231.

Кривицкая Н.Н., Спиридонов Э.М., Брызгалов И.А., Санкин Ю.И. Генетическая минералогия золота вулканогенно-плутоногенного месторождения Дарасун (Забайкалье) // Минералогия во всём пространстве сего слова: СПб: РМО. 2012. С. 145–147.

Ляхов Ю.В. Температурная зональность Дарасунского месторождения // Геология рудных месторождений. 1975. Т. 18. № 2. С. 28–36.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. Флюидный режим Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье) по данным исследования флюидных включений // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 5. С. 50–61.

Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н. О находке виллиамита и брейтгауптита в Забайкалье // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 3. С. 687–689.

Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н. Минералого-геохимическая характеристика свинцовосурьмяно-висмутовых сульфосолей золоторудных месторождений Восточного Забайкалья // Геология рудных месторождений. 1970. Т. 13. № 4. С. 56–70.

Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н. О халькостибите Дарасунского месторождения. // Зап. ВМО. 1970. Ч. 99. Вып. 3. С. 340–344.

Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А. и др. Богатый висмутом ауростибит - продукт замещения мальдонита в вулканогенно-плутоногенном месторождении Дарасун (Восточное Забайкалье) // Докл. РАН. 2010. Т. 435. С. 531–534.



Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А. и др. Ауростибит AuSb<sub>2</sub>, серебристое золото и электрум в составе послезолоторудной сурьмяной минерализации месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье) // Зап. РМО. 2022а. Ч. 151. Вып. 2. С. 23–35.

Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Кочетова К.Н. и др. Мальдонит Au<sub>2</sub>Bi и продукты его замещения – беспримесное золото, джонасонит AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub>, висмутистый ауростибит Au(Sb,Bi)<sub>2</sub> в золотых рудах месторождения Дарасун в мезозоидах Восточного Забайкалья // Зап. РМО. 2022б. Ч. 151. Вып. 2. С. 1–22.

Тимофеевский Д.А. Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона // Тр. ЦНИГРИ. 1972. Вып. 98. 260 с.

Филимонова А.А. Об ассоциациях сульфоантимонидов свинца в рудах Дарасунского месторождения // Геология рудных месторождений. 1967. Т. 10. № 2. С. 107–121

Фогельман Н.А. Тектоника мезозойского сводового поднятия Забайкалья и закономерности размещения в его пределах золоторудных месторождений // Тр. ЦНИГРИ. 1962. Вып. 84. Хаин В.Е. Тектоника континентов и океанов. М.: Научный Мир. 2001. 606 с.

Чернышов И.В., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С. и др. Возраст гранодиорит-порфиров и березитов Дарасунского золоторудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 2014. Т. 57. № 1. С. 3–18.

## ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА Н.Л. БОУЭНА И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ГОРНЫХ ПОРОД ОСТРОВОДУЖНОГО ПЕРВОМАЙСКО-АЮДАГСКОГО ИНТРУЗИВНОГО КОМПЛЕКСА МЕЗОЗОИД ГОРНОГО КРЫМА: ОТ ПЛАГИОЛЕРЦОЛИТОВ ДО ПЛАГИОГРАНИТОВ

Спиридонов Э.М.<sup>1</sup>, Овсянников Г.Н.<sup>1</sup>, Филимонов С.В.<sup>1</sup>, Тевелев А.В.<sup>1</sup>, Шалимов И.В.<sup>1</sup>, Семиколенных Е.С.<sup>2</sup>, Путинцева Е.В.<sup>2</sup>, Кравченко С.М.<sup>3</sup>, Лысенко В.И.<sup>4</sup>, Никитин М.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, ernstspiridon@gmail.com <sup>2</sup>СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия, lputintseva@mail.ru <sup>3</sup>ИМГРЭ, г. Москва, Россия <sup>4</sup>Севастопольский филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Севастополь, Россия

Горный Крым – часть грандиозного Альпийско-Гималайского складчатого пояса, мезозойское – киммерийское покровно-складчатое сооружение (Муратов, 1973; Никишин и др., 2006; Милеев и др., 2009). Раннебайосский островодужный первомайско-аюдагский комплекс объединяет широко распространённые в Горном Крыму небольшие по размерам (до 3х2 км) интрузивы – штоки (ранее их часто именовали лакколитами, Павлинов, 1946) и дайкообразные тела анортит-битовнитовых гиперстен-авгитовых габбро-норит-долеритов и габбро-норит-диоритов, обычно кварцевых или кварцсодержащих, оливиновых габбронорит-долеритов до плагиолерцолитов, кварцевых габбро-диоритов и кварцевых диоритов с шлирами и жилами гранодиоритов, плагиогранитов и гранофировых гранитов (Спиридонов и др., 1990, 2018, 2019). Интрузивы комплекса пересечены дайками высокоглинозёмистых оливиновых микродолеритов, состав которых, возможно, отвечает исходной пикробазальтовой магме комплекса. Эти интрузивы прорваны жерловинами и дайками базальтов, долерито-базальтов и андезитов позднебайосской островодужной бодракско-карадагской вулканической серии (Спиридонов и др., 1990; Соловьёв, 1988; Никитин, Болотов, 2006; Meijers at al., 2010). Особенности интрузивных пород первомайско-аюдагского комплекса – расслоенные текстуры (рис. 1) (Лебединский, Кириченко, 1988; Спиридонов и др., 2019 а) и текстуры магматического течения, обилие анортита и битовнита и их резко выраженный идиоморфизм, обилие титаномагнетита, ильменита, кварца (Кравченко, 1958); наличие акцессорных армолколита, бадделеита, цирконолита, чевкинита, перрьерита, алланита-(Се) (Спиридонов и др., 2018, 2019).





Размеры и форма интрузивов комплекса определяются сочетанием разрывных нарушений и складчатых структур рамы (рис. 2). Особый интерес представляют маломощные силлообразные интрузивные тела – интрузив Лебединского (Лебединский, 1962) и подобные ему, сложенные как тонко-мелкокристаллическими оливиновыми микрогаббро-норит-долеритами, так и мелко-средне- и среднезернистыми оливиновыми и кварцевыми габбро-норит-долеритами, аналогичными тем, что слагают более крупные штокообразные интрузивы (Спиридонов и др., 1990, 2021).



Рисунок 1. Южная часть интрузив Аю-Даг. Береговые скалы. Магматические полосчатые текстуры. Тёмные прослои богаты авгитом, гиперстеном, титаномагнетитом. Светлые прослои богаты анортитом и битовнитом. Фото Э.М. Спиридонова.



Рисунок 2. Схема размещения интрузивных тел первомайско-аюдагского интрузивного комплекса в долине реки Бодрак, Горный Крым.

Составили Э.М. Спиридонов, М.Ю. Никитин, С.В. Филимонов, Г.Н. Овсянников, Арк.В. Тевелев, И.В. Шалимов. Геологическая основа по Д.И. Панову (1983) и М.Ю. Никитину (2018). Условные обозначения: 1 – таврическая серия, флиш (Горнокрымская зона), 2 – эскиординская серия, флиш (Лозовская зона), 3 – осадочные отложения мелового возраста, 4 – разрывные нарушения: а – региональный Бодракский разлом, б - взбросы и сбросы, в - надвиги, 5 – элементы залегания осадочных пород: а – нормальное, б – опрокинутое; 6 – первомайско-аюдагский интрузивный комплекс: а – штоки, б – дайкообразные интрузивы (А – Уртапай, Б -:Донузоран, В – силлообразный интрузив Лебединского, Г, Д, Е – соседние «силлы», Ж – Джидаирский, И – Мендерский, К – 150





Шаринский, Л – дайка у р. Бодрак, М – Первомайский (Кушнарёвский). А, Б, В, Г, Д, Е, Л – оливиновые габбро-норит-долериты. Ж, И, К – оливин-содержащие, без оливиновые, кварцевые габбро-норит-долериты. М – кварцевые габбро-норит-долериты, кварцевые габбро-норит-диориты, кварцевые диориты, тоналиты, плагиограниты. Мощности интрузивных тел показаны вне масштабно.

Изучены интрузивные породы множества массивов. Данные по 9 наиболее типичным приведены на рисунке 3. Первую минеральную ассоциацию (1 МА) образует магнезиальный оливин Fo 86 (?) с включениями идиоморфных кристалликов хромшпинели (в центре оливина) и алюмомагнезиохромита (во внешних зонах оливина). Эта ассоциация образует основной объём плагиолерцолитов Балаклавы. Вторую МА образуют обильный идиоморфный зональный анортит Ca 94-90, оливин II, резко зональные хромшпинелиды от алюмомагнезиохромита (в ядрах кристаллов) до хромульвошпинели И хромтитаномагнетита; отдельные зоны хромульвошпинели обогащены цинком до 6-8 мас. % ZnO. Вторая МА присутствует в большинстве интрузивов – от Балаклавы до Аю-Дага.

Минеральные ассоциации горных пород интрузивов островодужного первомайско-аюдагского комплекса мезозоид Горного Крыма																		
	Балаклава		Уртапай		Донузоран		Лебединский		Джидаир		ЮЗ Кастели		Аю-Даг		Курцы		Первомай	
Альбит-олигоклаз, кварц 7 кварц-полевошпатовая графика, биотит-2, циркон-2	Cr#	An				9		9										
Олигоклаз, кварц, биотит-1, алланит-Се циркон-1								22				20		14 † 27		14		18 † 28
5 Андезин, титаномагнетит-2, паргасит эденит, ильменит						40		30 ↑ 44		40 ↑ 49		43		33 ↑ 48		48		30 ↑ 49
Лабрадор, Fe-авгит, гиперстен, Mg-ильменит титаномагнетит-1, чевкинит-Се, <b>Бадделеит</b> , цирконолит				3 A		51 † 55		51 ↑ 66		52 † 69		57 ↑ 64		52 ↑ 59		52		51 † 60
Витовнит, Мд-авгит, Бронзит, пижонит, армолколит		83 † 89		м Е Ц		79 † 89		80 ↑ 88		78 † 89		79		73 ↑ 79		79 ↑ 81		74 ↑ 84
2 Анортит, оливин-2, алюмохромит → хромтитаномагнетит	35 ↑ 50	91 ↑ 94		E	6 † 40	91 † 92	9 † 53				44 ↑ 45	90		91 ↑ 93				
Оливин-1, алюмомагнезиохромит	49 † 47		68 † 48		47 † 37		61 † 38											

**Рисунок 3.** Минеральные ассоциации горных пород девяти типичных интрузивов комплекса. Интрузивы Уртапай, Донузоран, Лебединский, Джиждаир, Первомай – в долине реки Бодрак (рис. 2); Балакалава, Аю-Даг, ЮЗ горы Кастель – на южном берегу Крыма; Курцы – в Симферопольском поднятии. Красные цифры – хромистость хромшпинелидов, стрелки – её эволюция. Чёрные цифры – содержание анортита в плагиоклазе, стрелки – его эволюция.

Основной объём интрузивных пород первомайско-аюдагского комплекса слагают агрегаты третьей МА, их образуют идиоморфные кристаллы зонального битовнита Са 89–74, Мg авгит и бронзит, подчинённые пижонит, армолколит, апатит. Достаточно широко развиты агрегаты четвёртой МА, сложенной лабрадором Са 69–51, Fe авгитом, гиперстеном, акцессорные – Mg ильменит, титаномагнетит, апатит, бадделеит, богатый иттрием цирконолит, богатые лантанидами чевкинит-(Се) и перрьерит-(Се), апатит,





халькопирит. Пятую МА слагают преобладающие идиоморфные зональные кристаллы андезина Са 49–30, ксеноморфные титаномагнетит и подчинённый паргасит, акцессорные – ильменит, апатит. Шестая МА распространена во многих интрузивах, наиболее широко развита в Первомайском, где слагает основной объём кварцевых микродиоритов и диоритов; её образуют зональный олигоклаз Са 28–18, содержащий до 1 % К, местами обильный Ті биотит, обильный кварц, алланит-(Се) до REE эпидота, циркон I, апатит. Седьмую МА слагают альбит-олигоклаз Са 9, содержащий до 1.5 % К, гранофировые кварцполевошпатовые срастания, обильный кварц, Fe биотит до аннита, акцессорные – апатит, циркон II, редчайшие торит, галенит, сфалерит, арсенопирит, гессит. Агрегаты 7 МА образуют основной объём прикровельных плагиогранитов Первомайского интрузива, слагают гнёзда и шлиры среди габбро-норит-долеритов и габбро-норит-диоритов многих интрузивов.

Установленная последовательность кристаллизации минералов пород Первомайско-Аюдагского комплекса отвечает петрогенетическому ряду Боуэна (Боуэн, 1934; Барт, 1956).

Выполнено по плану научно-исследовательских работ кафедры минералогии МГУ с использованием оборудования, полученного по программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

### Литература:

Барт Т.В.Ф. Теоретическая петрология. М.: ИЛ. 1956. 414 с.

Боуэн Н.Л. Эволюция изверженных пород. М.-Л.-Новосибирск: ОНТИ НКТП СССР. 1934. 324 с.

Кравченко С.М. Петрографические особенности интрузивных массивов юга Центрального Крыма в свете новых данных // Изв. АН СССР. Геология. 1958. № 11. С. 100–105.

Латышев А.В., Панов Д.И. Юрские магматические тела в долине реки Бодрак, ЮЗ Крым // Вестн. МГУ. Геология. 2008. Вып. 2. С. 70–78.

Лебединский В.И. Пластовые интрузии в таврической серии и их роль в геологической истории ЮЗ Крыма // Изв. АН СССР. Геология. 1962. № 4. С. 32–39.

Лебединский В.И., Кириченко Л.Н. Расслоенный массив габбро-диабазов Аю-Даг // Докл. АН УССР. Серия Б. 1988. № 9. С. 22–25.

Лебединский В.И., Соловьёв И.В. Байосские вулканоструктуры Горного Крыма // Геол. журнал. 1988. № 4. С. 85–93.

Милеев В.С., Барабошкин Е.Ю., Розанов С.Б. и др. Тектоника и геодинамическая эволюция Горного Крыма // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2009. Т. 84, вып. 3. С. 3–21.

Муратов М.В. Геология Крымского полуострова. М.: Недра, 1973. 192 с.

Никитин М.Ю. Геологическое строение Крымского учебного полигона МГУ. М.: МГУ. 2018. 115 с.

Никишин А.М., Алексеев А.С., Барабошкин Е.Ю., Болотов С.Н., Копаевич Л.Ф., Никитин М.Ю., Панов Д.И., Фокин П.А., Габдуллин Р.Р., Гаврилов Ю.О. Геологическая история Бахчисарайского района Крыма. М.: изд. МГУ. 2006. 60 с.

Павлинов В.Н. Форма и механизмы образования малых интрузивов типа лакколитов. М.: изд. МГРИ. 1946. 411 с.

Соловьев И.В. Байосская вулканоструктура мыса Фиолент (Юго-Западный Крым) // Вісник Київського Університету. Сер. геологіі. 1988. Вып. 7. С. 42–50.

Спиридонов Э.М., Кравченко С.М., Путинцева Е.В. и др. Эффузивоподобные породы в составе гипабиссальных интрузивов габбро-долеритов мезозоид Горного Крыма и трапповой формации Восточно-Сибирской платформы (рудоносных и безрудных) // Петрология и геодинамика геологических процессов. Иркутск. 2021. Т. 3. С.107–109.

Спиридонов Э.М., Путинцева Е.В., Филимонов С.В. Характер контактов габброидного интрузива Аю-Даг, Горн. Крым // Новые идеи в науках о Земле. 2019 а. Т. І. С. 97–100.

Спиридонов Э.М., Семиколенных Е.С., Лысенко В.И., Филимонов С.В., Коротаева Н.Н. Армолколит-содержащие островодужные плагиолерцолиты и оливиновые габбро-нориты Балаклавы, Горный Крым // Вестник МГУ. Сер. геол. 2019 б. № 3. С. 51–60.

Спиридонов Э.М., Фёдоров Т.О., Ряховский В.М. Магматические образования Горного Крыма // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1990. Т. 65. Вып. 4. С. 119–134. Вып. 6. С. 102–112.





Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Семиколенных Е.С., Коротаева Н.Н. Цирконолит, бадделеит, циркон и торит островодужных анортит-битовнитовых кварцевых габбро-норитдолеритов Аю-Дага, Крым // Вестн. МГУ. Геология. 2018. № 5. С. 71–79.

Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Семиколенных Е.С., Коротаева Н.Н. Чевкинит-(Се) и перрьерит-(Се) островодужных кварцевых габбро-норит-долеритов интрузива Аю-Даг, Горный Крым // Зап. РМО. 2019 в. Ч. 148. Вып. 4. С. 45–63.

Meijers M.J.M., Vrouwe B., van Hinsbergen D.J.J. at al. Jurassic arc volcanism on Crimea: implications for the paleo-subduction zone configuration of the Black Sea region // Lithos. 2010. Vol. 119. P. 412–426.

# ПСЕВДОМОРФОЗЫ НИКЕЛЬФОСФИДА (Ni,Fe)<sub>3</sub>P ПО ТЕТРАТЭНИТУ NiFe В УЧАСТКЕ УДАРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ПАЛЛАСИТА PGM СЕЙМЧАН (СВ РОССИИ)

Спиридонов Э.М.<sup>1</sup>, Путинцева Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, ernstspiridon@gmail.com <sup>2</sup>СПбГУ, С.-Петербург, Россия, lputintseva@mail.ru

Железо-каменные метеориты – палласиты содержат заметное количество фосфидов – шрейберзит (Fe,Ni)<sub>3</sub>P, никельфосфид (Ni,Fe)<sub>3</sub>P и иные (Buseck, 1977: Бритвин и др., 1999; Wasson, Choi, 2003; Hatchinson, 2004: Бритвин, 2007; Boesenberg et al., 2012).

Палласит (pallasite PMG) Сеймчан. Преобладающая часть многотонного каменножелезного метеоритного дождя Сеймчан представлена классическими палласитами (PMG – Pallasite Main Group) (Grady, 2000; Бритвин, 2007; van Niekerk et al., 2007; Boesenberg et al. 2012; Хисина и др., 2018). Их слагают скопления крупных кристаллов магнезиального оливина и крупнопластинчатые срастания никелистого железа – камасита и тэнита (структуры распада высоко-Т твёрдого раствора Fe-Ni) (рис. 1) с включениями троилита, крупных пластин шрейберзита, кристаллов хромита и витлокита.



**Рисунок 1.** Центральная часть крупнотоннажного метеорита – палласита PGM Сеймчан. Образец из коллекции Минералогического музея РАН им. А.Е. Ферсмана. Фото Е.Л. Соколовой.

В палласите Сеймчан Н.Р. Хисина с соавторами установили признаки локального ударного плавления (Хисина и др. 2020).





Разительное отличие палласита преобладающей части метеорита Сеймчан с грубо решётчатыми структурами распада камасита – тэнита и описываемого палласита из фрагментов краевой части метеорита без следов распада Fe-Ni сплавов (рис. 2–3), вероятно, обусловлено тем, что краевая зона метеорита подверглась ударному плавлению. В кристаллах оливина этих образцов нередки мелкие капли троилита с камаситом и тэнитом – ещё одно возможное свидетельство ударного плавления. Тэнит слагает овальные, шнуровидные обособления среди камасита. Вероятно, этот тэнит – продукт кристаллизации остаточного Fe-Ni расплава, обогащённого Ni, поскольку T плавления никеля ниже T плавления железа (Банных и др., 1986). Состав камасита из участка плавления устойчив, мас. % (n = 15): Fe 91.4 (90.7–92.7); Ni 7.05 (6.60–7.44); Co 0.93 (0.76–1.07). В камасите размещены капли троилита (до 0.7 мм), овальные небольшие выделения графита, хромит (Fe<sup>2+</sup>0.66Mg0.32Mn0.02)1 (Cr1.95Al0.04V0.01)2O4, никельфосфид, стенфилдит.



Рисунок 2. Участок ударного плавления метеорита Сеймчан.

Обр. СМ-10 из коллекции Петрографического музея СПбГУ. Оливин сцементирован камаситом (К) с отшнурованными закруглённой формы выделениями тэнита (Т), относительно однородными по составу. В отражённых электронах

Состав тэнита сильно варьирует. Тэнит капель в оливине и большей части однородных овальных выделений среди камасита содержит 23–36% Ni, его состав, мас. % (n = 12): Ni 30.4 (23.0–36.3); Fe 68.6 (63.3–75.5); Co 0.5 (0.3–0.7). Тэнит ряда овальных шнуровидных выделений среди камасита беден Ni: Ni 16.0–18.1 масс. %; Fe 80.7–81.9; Co 0.6–0.7; оторочки этих выделений слагает тетратэнит NiFe (рис. 3): Ni 42.6–51.5 мас. %; Fe 56.0–48.2; Co 0.3–0.4. Возможно, это – продукт переработки части выделений тэнита флюидами карбонильного состава (Белозёрский. 1958).



Рисунок 3. Краевая часть метеорита Сеймчан, участок ударного плавления.

Обр. СМ-10 из коллекции Петрографического музея СПбГУ. Корродированные кристаллы оливина окружены камаситом (К) с отшнурованными выделениями тэнита (Т), не однородными по составу. Их центральные участки слагает бедный Ni тэнит, оторочки – тетратэнит (Tt). В отражённых электронах.





Овальные, размером до 0.3×0.15 мм и неправильной формы нередко изогнутые кристаллы никельфосфида заместили тетратэнит (рис. 4–5).



Рисунок 4. Участок ударного плавления метеорита Сеймчан.

Обр. СМ-10 из коллекции Петрографического музея СПбГУ. Никельфосфид (N) в камасите (K). Слева - кристалл никельфосфида нарос на подложку - реликт оторочки тетратэнита (Tt). Справа – два уплощённых изогнутых выделения никельфосфида непосредственно на продолжении оторочки тетратэнита. Очевидно, это псевдоморфозы по тетратэниту. В отражённых электронах.



## Рисунок 5. Участок ударного плавления метеорита Сеймчан.

Обр. СМ-10 из коллекции Петрографического музея СПбГУ. Никельфосфид (N) в камасите (K). Остаток кольцеобразного выделения тетратэнита (Tt) в камасите. Большую часть этого выделения заместил никельфосфид, в нём реликт тетратэнита. В отражённых электронах.

Итак, никельфосфид слагает псевдоморфозы по обогащённому никелем тетратэниту. В этом – очевидная причина развития в участке ударного плавления палласита Сеймчан никельфосфида вместо стандартного шрейберзита. Состав никельфосфида стехиометричен – Me<sub>3</sub>P и относительно устойчив, мас. % (n = 21): Ni 48.7 (46.4–51.0); Fe 34.6 (32.9–39.2); Co 0.21 (0.10–0.29); P 15.2 (14.9–15.6). Отчётливо проявлен ограниченный изоморфизм Ni – Fe, величина Ni/Fe колеблется от 1.48 до 1.13. Состав изученного никельфосфида варьирует от (Ni<sub>1.79</sub>Fe<sub>1.21</sub>)<sub>3</sub>P до (Ni<sub>1.59</sub>Fe<sub>1.40</sub>Co<sub>0.01</sub>)<sub>3</sub>P, средний состав отвечает – (Ni<sub>1.71</sub>Fe<sub>1.28</sub>Co<sub>0.01</sub>)<sub>3</sub>P. Средний состав никельфосфида – (Ni<sub>1.71</sub>Fe<sub>1.28</sub>Co<sub>0.01</sub>)<sub>3</sub>P.

Судя по разнице состава тетратэнита и заместившего его никельфосфида, сродство фосфора и никеля сильнее сродства фосфора и железа.

Выполнено по программе научно-исследовательских работ кафедры минералогии МГУ с использованием оборудования, приобретённого по программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.





## Литература:

Банных О.А., Будберг В.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и много компонентных систем на основе железа. М.: Металлургия. 1986. 440 с.

Белозерский Н.А. Карбонилы металлов. М.: Металлургия. 1958. 252 с.

Бритвин С.Н. Фосфиды высокометалльных метеоритов. Автореферат канд. дисс. СПб: 2007. 18 с.

Бритвин С.Н., Коломенский В.Д., Болдырева М.М., Богданова А.П., Крецер Ю.Л., Болдырева О.Н., Рудаашевский Н.С. Никельфосфид (Ni,Fe)<sub>3</sub>P, никелевый аналог шрейберзита // Зап. ВМО. 1999. Ч. 128. Вып. 3. С. 64–72.

Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Сенин В.Г., Бурмистров А.А. Признаки локального ударного плавления в метеорите Сеймчан // Геохимия. 2020. Т. 65. № 9. С. 849–860.

Boesenberg J.S., Delaney J.S., Hewins R.H. A petrological and chemical reexamination of Main Group pallasite formation // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. Vol. 89. P. 134–158.

Buseck P.R. Pallasite meteorites: Mineralogy, petrology, and geochemistry // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. Vol. 41. P. 711–740.

Grady M.M. Catalogue of meteorites, 5th ed. London: Cambridge University Press. 2000. 696 p. Hutchinson R. Meteorites: petrology, chemical and isotopic synthesis. CambridgenUniversity Press. 2004. 506 p.

van Niekerk D., Greenwood R.C., Franchi I.A., Scott E.R.D., Keil K. Seymchan: A main group pallasite – Not an iron meteorite // Meteorit. Planet. Sci. 2007. Vol. 42. A154.

Wasson J.T., Choi B.G. Main-group pallasites: chemical composition, relationship to IIIA iron, and origin // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. Vol. 67. P. 3067–3096.

## ГЕОХИМИЯ ПИРИТА ИЗ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД, ЗОЛОТОНОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ И КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ УРЯХСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

# Страхов А.А.<sup>1</sup>, Власюк И.А.<sup>2</sup>, Сукнёва М.О.<sup>2</sup>, Абрамова В.Д.<sup>3</sup>, Марфин А.Е.<sup>4</sup>, Радомская Т.А.<sup>2</sup>, Иванов А.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ООО «Нордголд Менеджмент», г. Москва, Россия, aleksandr.strakhov@nordgold.com <sup>2</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия <sup>3</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва, Россия <sup>4</sup>Институт геолици и соли СО РАН, г. Ириртен, Воссия

<sup>4</sup>Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия,

Пирит – один из самых распространенных сульфидных минералов на месторождениях золото-сульфидной-кварцевой формации. Его микропримесный состав может отражать условия кристаллизации, изменения температуры, окислительно-восстановительных условий, генезис рудообразующих флюидов и другие параметры (Belousov et al., 2016). В настоящей работе мы приводим первые данные о составе элементов-примесей в пирите из вмещающих пород, золотоносных метасоматитов и кварцевых жил Уряхского рудного поля. В строении рудного поля принимают участие метаосадочные карбонатно-терригенные породы уряхской, усть-уряхской и водораздельной свиты среднего-верхнего рифея и верхнерифейские метавулканиты среднего и кислого состава усть-келянской толщи, метаморфизованные в условиях зеленосланцевой фации. Они разделены региональным глубинным Сюльбанским разломом. Магматические образования рудного поля представлены таллаинским габбро-плагиогранитовым комплексом нижнего венда, бирамьинским габброидным комплексом ордовика и качойским диорит-гранитовым комплексом девона–нижнего карбона.

Золоторудная минерализация приурочена к кварцевым жилам и зонам развития метасоматитов (березитоподобных пород, состоящих из кварца, плагиоклаза, мусковита, анкерита, пирита), локализованных в породах усть-келянской толщи. Используя массспектрометрию с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-ИСПМС),





мы изучили зерна пирита из вмещающих пород (18 определений), золотоносных метасоматитов (123 определения) и кварцевых жил (24 определения).

Данные ЛА-ИСПМС получены в лаборатории ИГЕМ СО РАН согласно методике (Marfin et al., 2020). В качестве стандартов использовались MASS-1 и UQAC. Для контроля силикатных, фосфатных и оксидных фаз в бланк анализа были включены Si, Ba, P, Ca. Достоверными мы считали концентрации, которые как минимум в три раза превышают фон.

Самыми распространенными элементами-примесями во всех изученных зернах пирита являются Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Au, Ag, Tl, Pb, Bi (рис. 1).



Рисунок 1. Графики ящик с усами (box-plot) для некоторых наиболее показательных элементовпримесей в пирите.

Пирит из кварцевых жил выделяется большими концентрациями Au, Ag, Zn. Последнее возможно связано с микровключениями сфалерита, которые могли образоваться в результате перераспределения примесей внутри пирита в результате метаморфизма. Концентрации других элементов находятся на одном уровне и зачастую перекрываются друг с другом.

На бинарных диаграммах (рис. 2) наиболее ярко проявлены зависимости Co/Ni, Au/Ag, Au/As, Pb/Bi. Отношение Au/Ag для пирита из метасоматитов и кварцевых жил изменяется в районе 0.1–1. Отношение Co/Ni для пирита из кварцевых жил находится в пределах 0.1–1, в то время как для пирита из метасоматитов может быть >10. На графике Au/As для зерен пирита из кварцевых жил отчетливо наблюдаются два тренда, в одном из которых отмечается положительная корреляция между указанными элементами. Наличие





двух трендов связано с двумя типами руд: первый – теннантит-халькопирит-пиритсфалерит-галенитовый, а второй – золото-халькопирит-пиритовый.



Рисунок 2. Бинарные диаграммы для пирита из метасоматитов (синие квадраты), вмещающих пород (зеленые треугольники) и кварцевых жил (красные круги).

Гипотеза о двух генерациях пирита подтверждается изучением месторождения Мукодек, расположенного в 250 км от рассматриваемой площади (Ivanov et al., 2015; Ванин и др. 2018). Согласно <sup>39</sup>Ar/<sup>40</sup>Ar датировкам включений мусковита в пирите, формирование золоторудной минерализации на этом месторождении происходило в два этапа –  $321.0\pm1.9$  млн лет и 284±15 млн лет. Она коррелируется с внедрением гранитоидов Ангаро-Витимского батолита, который в свою очередь связан с субдукцией Монголо-Охотской океанической плиты. Датирование непосредственно мусковита из метасоматитов Уряхского рудного поля Rb/Sr и<sup>39</sup>Ar/<sup>40</sup>Ar методами (Чугаев и др., 2015) дают перекрывающиеся значения возраста 281±5 и 275±6 млн лет соответственно. Отсутствие более древней датировки в районе 320 млн лет связано, возможно, с нарушением аргоновой изотопной системы в мусковите под действием метаморфизма.

#### Литература:

Ванин, В. А., Чугаев, А. В., Демонтерова, Е. И., Гладкочуб, Д. П., Мазукабзов, А. М. (2018). Геологическое строение золоторудного поля Мукодек, Северное Забайкалье и источники вещества (Pb-Pb и Sm-Nd данные). Геология и геофизика. 59(9). 1345–1356.

Чугаев, А. В., Носова, А. А., Абрамов, С. С., Чернышев, И. В., Бортников, Н. С., Ларионова, Ю. О., Вольфсон, А. А. (2015).Раннепермский этап формирования золоторудных месторождений северо-восточного Забайкалья: изотопно-геохронологические (Rb-Sr и <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar) данные по Уряхскому рудному полю // Доклады Академии наук, 2015. Т. 463. №. 6. С. 700–700.

Belousov, I., Large, R. R., Meffre, S., Danyushevsky, L. V., Steadman, J., Beardsmore, T. (2016). Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration. Ore Geology Reviews. 79. 474–499.





Ivanov, A. V., Vanin, V. A., Demonterova, E. I., Gladkochub, D. P., Donskaya, T. V., Gorovoy, V. A. (2015). Application of the 'no fool's clock'to dating the Mukodek gold field, Siberia, Russia. Ore Geology Reviews. 69. 352–359.

Marfin, A. E., Ivanov, A. V., Abramova, V. D., Anziferova, T. N., Radomskaya, T. A., Yakich, T. Y., Bestemianova, K. V. (2020). A trace element classification tree for chalcopyrite from Oktyabrsk deposit, Norilsk-Talnakh Ore District, Russia: LA-ICPMS Study. Minerals, 10(8). 716.

## КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

## Сутурин А.Н.

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Россия, san@lin.irk.ru

Статистико-эмпирические построения теории минералообразования, основанные на сравнительном анализе рудоносных и безрудных систем, страдают избыточным числом факторов рудоносности. Оценка детерминированности факторов рудообразования может быть проведена лишь в рамках изучения процессов миграции, перераспределения и концентрирования элементов.

Существует термодинамически обусловленная связь макромежду И микроэлементами, познание которой во многом объясняет геохимические процессы. В системе флюид – горная порода макроэлементы определяют такие важные параметры минералообразования, как кислотность-щелочность и окислительно-восстановительный потенциал. Флуктуации валового состава макроэлементов в системах могут быть столь незначительными, что определение корреляционных связей изменения их количеств с вариациями физико-химических параметров процессов может быть задачей неразрешимой. Вместе с тем изменение параметров среды, обусловленное взаимодействием макроэлементов, может привести к многократному концентрированию микроэлементов в определенных зонах. Физико-химические модели геохимических систем должны включать в число независимых компонентов помимо макроэлементов те микроэлементы, которые определяют специфику геохимической системы и являются когерентными данному процессу минералообразования. Это относится к так называемым элементам-спутникам, не дающим концентрирования, но формирующим первичные ореолы рассеяния, фиксирующие рудоносные тела.

Каждая мультисистема должна иметь реальные границы и определяться тем необходимым и достаточным набором независимых компонентов, с помощью которых можно моделировать все многообразие данного процесса. Важность обоснованного включения различных микроэлементов в число независимых компонентов предопределило их подразделение на следующие типы:

когерентные элементы, т. е. рассеянные элементы, вхождение которых в минералы или образование собственных микрофаз определяются их физико-химическими свойствами, близкими свойствам главных элементов;

изоморфные элементы, которые в пределах данных Р–Т-условий изоморфно замещают петрогенные элементы;

обособленные элементы, образующие лишь собственные фазы и не входящие в состав остальных минералов;

примесные элементы, содержания которых в системе меньше, чем 10<sup>-8</sup> моль. На фиксацию элементов-примесей в минеральной фазе воздействуют условия, сложившиеся в данной точке микросистемы, а не физико-химические условия системы в целом.

Первые две группы элементов являются важным дополнением к геохимическим моделям. Обособленные и примесные элементы в рамках геохимической макросистемы





рассматривать нецелесообразно, так как получаемые зависимости не всегда контролируются макрокомпонентами. Микрозондовый анализ в ряде случаев показывает наличие единичных зерен самородных минералов, хотя вся система формируется не в восстановительных условиях. Здесь в большей степени сказываются кинетические факторы минералообразования и мозаичный характер равновесий на ранних этапах процесса.

Для гипербазитовых систем примером элемента третьей группы может служить цинк, повышенные концентрации которого встречены в хромшпинелидах. В других минералах сколько-нибудь значимых его концентраций не обнаружено. Будучи важным параметром расшифровки генезиса акцессорных хромшпинелидов, цинк для системы в целом малоинформативен, не влияет на образование других фаз и не отражает изменения физикохимических параметров. Мы относим этот элемент к обособленным. Выделение примесных элементов – задача наиболее простая, так как под ними подразумеваются элементы, не определяющие облик системы и встречающиеся в исчезающе малых концентрациях.

Разделение микроэлементов на группы производится для каждой системы, исходя из роли элементов в изучаемом процессе, совокупности всех свойств элементов и параметров их соединений.

Главной проблемой использования микроэлементов в геохимических моделях является отсутствие термохимических данных по их соединениям в твердой, жидкой и газообразной фазах. Часто приходится применять рассчитанные характеристики. Корректность такого подхода определяется контролирующей ролью сходных соединений макроэлементов и возможностью сопоставления расчетных данных с петрографическими, геохимическими наблюдениями, микрозондовыми И петрологическими И экспериментальными данными. При физико-химическом моделировании геохимических систем нужно иметь в виду, что исчерпывающих сведений о термодинамических свойствах всех зависимых компонентов мультисистемы, тем более всех данных по кинетическим и Моделирование динамическим характеристикам, может не быть. необходимо ориентировать на анализ систем в условиях неполноты и неопределенности исходных данных. При этом оценивается определенный интервал расчетных характеристик, размах которых может свидетельствовать о целесообразности использования полученных данных для создания генетических моделей. Критерием истинности моделей может служить их соответствие наблюдаемым природным закономерностям. Этот подход более логичен, так как позволяет оценивать вероятностные характеристики, что для оценки природных процессов имеет важное значение. Моделирование – это замкнутый цикл серии: наблюдение – гипотеза – модель, снабженный адаптационными процедурами, который после ряда итераций позволяет прийти к новым генетическим представлениям. Система мобильна и открыта для новых феноменологических наблюдений и экспериментальных данных, уточняющих и дополняющих модель.

Моделирование – сложный многоэтапный процесс, каждая ступень которого представляет собой самостоятельное исследование, несущее важную информационную нагрузку. Кажущаяся простота физико-химического моделирования может привести к фетишизации абстрактных моделей минералообразования, созданных на основе общих представлений, не связанных с конкретными геологическими и геохимическими наблюдениями. Последовательность создания генетических физико-химических моделей должна быть, на наш взгляд, следующей.

- 1. Создание феноменологической геохимической модели (характер распределения макро- и микроэлементов в породах и минералах изучаемых систем, зональность, геохимическая типизация пород, обзор геологической истории региона).
- 2. Разработка концептуальной генетической модели (анализ имеющейся экспериментальной информации, критический обзор гипотез, обоснование различных вариантов процесса, анализ их конвергенции).





- 3. Определение параметров внешней среды (P, T, Eh, pH), состава пород и равновесных флюидов, изменение которых влияет на состав минеральных парагенезисов.
- 4. Иерархический анализ мультисистемы на ЭВМ. (Расчет систем, открытых по определенному набору компонентов, выявление влияния температур и давлений на состав минеральных парагенезисов, роль флюидного режима, мозаичное равновесие в сложных полиминеральных системах, сокращение числа независимых компонентов, макро- и микрогеохимические мультисистемы и т. д.)
- 5. Создание физико-химической модели процесса (анализ всей совокупности геологической, аналитической и экспериментальной информации, результатов физико-химического моделирования, определение доминантных факторов минералообразования).

Нефритообразование в гипербазитовых массивах один из процессов гидратации и метасомотоза первичных магнезиальных пород. Наличие в массивах дайкового комплекса определяет прохождение контактово-метосамотических процессов. Родингитизации подвергаются габороиды. В отдельных зонах родингитов развиваются апосерпентинитовые нефритовые тела. Физико-химическое моделирование метасоматических процессов в гипербазовых массивах позволило выявить четыре фактора процесса. Это стационарный определяющий восстановительную обстановку подток водорода, (Eh=0.9-1.1),магнезиальный субстрат, влияющий на специфику кислотно-основного взаимодействия; узкий интервал температур (380-400 °C), отвечающий условиям зеленокаменной фации метаморфизма и наличие контрастных контактирующих пород со встречной диффузией кальция, магния и кремния (Сутурин и др. 2015, Сутурин, 2019).

Нефритообразование в гипербазитовых массивах – процесс детерминированный. Он занимает определенное место в общем процессе гидратации и метасоматоза гипербазитов в литосфере.

## Литература:

Сутурин А.Н. Замалетдинов Р.С., Секерина Н.В. Иркутск. Издательство ИГУ. 2015. 377 с.

Сутурин А.Н. Нефритообразование – детерминированный метосоматичный процесс в гипербазитовых массивах. В кн. Ультрамафит – мафитовые коплексы – геология строение, рудный потенциал // Материалы конференции. Иркутск. Издательство «Огонек». 2019. 306 с.

# ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРРИТОРИИ СОЛЗАНСКОГО ПОЛИГОНА ПРОМОТХОДОВ

# Сутурин А.Н., Гончаров А.И., Куликова Н.Н., Парадина Л.Ф., Дамбинов Ю.А., Мальник В.В., Дамбинова Е.П., Чебыкин. Е.П.

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Россия, san@lin.irk.ru

Солзанский полигон шламонакопителей расположен на склоне предгорья Хамар-Дабана. Нижней границей исследуемой территории является берег озера Байкал и литораль озера. Интенсивное антропогенные воздействие на ландшафты примыкающий к озеру горно-таёжной зоны началось со строительством транссибирской магистрали в XIX веке. Строительство Солзанского полигона карт-шламонакопителей завершило антропогенную деградацию природных ландшафтов. Все типы элементарных геохимических ландшафтов отображены на схеме (рис.). Русло р. Б. Осиновка с долинным биогеоценозом и реликтовый лес предгорий с черничными кустарниками составляют реликтовую зону ландшафтов.

Техногенные объекты – карты шламонакопители заполнялись шлам - лигнином в последовательности 1–7, затем 9, 10. Восьмая карта использовалась как объект для сброса сточных вод в период ремонта, профилактики или при аварийных ситуациях. С 1995 года





началось так называемая рекультивация карт. Это сопровождалось нарушением локальных геохимических обстановок в каждой карте. Карту № 1 превратили в свалку бытового, промышленного и строительного мусора. С 1989 года в карты 4,5.6, и 7 стали сбрасывать зольную пульпу. Этот процесс привел к кардинальному изменению геохимической обстановки и ухудшению качества надшламовых вод.

В настоящее время в Солзанском техногенном ландшафте выделяется четыре типа элементарных ландшафтов:

- 1. линейные ландшафтные зоны (дороги, дамбы карт, просеки линий электропередач);
- 2. заросшие заполненные отходами карьеры;
- 3. реликтовые участки первичных горно-таёжных ландшафтов с сохранившимися долинами рек;
- 4. инженерные гидротехнические сооружения карты-шламонакопители.

Последний тип элементарного геохимического ландшафта, в зависимости от истории заполнения карты подразделяется на три типа:

- 1. шлам-лигниновые (карты 2, 3, 8, 9, 10);
- 2. мусорные (карта 1);
- 3. зольно-шлам-лигниновые (4, 5, 6, 7).

Геохимическая обстановка и состав надшламовых вод карт различен. В пределах Солзанского полигона выделяется несколько типов миграционных потоков элементов. Все они оцениваются по степени влияния на прибрежные аквальные ландшафты оз. Байкал. Зону карт Солзанского полигона рассекает долина реки Б. Осиновка. Отобранные геохимические пробы воды из реки в участке реки выше карт, ниже их и в самом устье показали, что микроэлементный состав вод реки остается неизменным.





Рисунок. Ландшафтно-геохимическая схема Солзанского полигона промотходов.

На правобережье р. Б. Осиновка расположены карты 10, 9, 8. Они не влияют на состав воды реки. 9 и 10 карты отмечаются хорошим состоянием дамб. Значительных протечек в картах не отмечается и скважины, пробуренные ниже карт сухие. Карта 8, заполнена сточными водами на большую часть объема. Дамба карты в западной части негерметична. Видны ручьи, стекающие с её нижней поверхности. В скважине, пробуренной с западной



части карты № 8 геохимический состав вод наиболее характерен для вод стоков комбината. Это уже не Ca-Mg воды, а натриевые хлоридно-сульфатные.

По микроэлементам воды скважины 10 значительно отличаются от исходных вод и подземных вод карт 1–7.

Самым загрязненными оказались скважины 14 и 15. Они пробурены на берегу озера. Скважина 14 расположена между прудом-аэратором и озером. Пруд аэратор негерметичен. Протоки из него фиксируются скважиной. Вода из неё наиболее минерализована и содержит широкий спектр микроэлементов. Скважина 15 характеризует суммарный эффект протоков из карты 8, влияние железной дороги и прибрежных построек.

Участок расположения карт-шламонакопителей находится на наклонной подгорной равнине. Уклон слабый около 5°. Исходный рельеф при создании накопителей-бассейнов в 1962 г. был террасирован. Фактически природный комплекс на участке расположения накопителей шлама был преобразован полностью. Внешнее проявление влияния карт на окружение связано только с изменением пространственной структуры геосистем и их состояний на месте расположения карт.

Для строительства карт-накопителей в качестве изолирующего слоя (1 м) использовались суглинки с коэффициентом фильтрации 0,001 м/сут, которые очевидно претерпели преобразования. Переотложение валунно-галечные грунты тела дамб приобрели состояние природных аналогов за период эксплуатации карт.

Почвы района карьера и непосредственно примыкающие к картам-накопителям шлам-лигнина можно охарактеризовать как почво-грунты с фрагментами техногенных карликовых аналогов серых лесных и луговых почв. Верхний 10-сантиметровый слой почво-грунта района карьера – серый бесструктурный каменистый средне-суглинистый, с очень низким содержанием гумуса.

Заключение:

Ландшафтно-геохимические изыскания Солзанского полигона позволили выделить элементарные ландшафты, не охваченные антропогенным влиянием. Это долинные биогеоценозы и зоны реликтовых хвойных лесов. Эти участки необходимо сохранить в процессе рекультивации;

Линейные участки (дороги, линии электропередач) могут использоваться как транспортные линии при рекультивации;

Воды р. Б. Осиновка не загрязнены и не несут следов влияния карт – шламонакопителей;

Миграционные потоки элементов в подземных водах испытывают влияние карьера древесных отходов. Свой вклад в изменение химического состава подземных вод вносят протечки из карт, наибольшее влияние оказывают карты № 1 и 8. Карты 4–7 опасны, тем, что переполняющая их зольная пульпа, дренирует в подземные горизонты и периодически попадает в р. Б. Осиновка;

Состав почвогрунтов в пределах Солзанского полигона преимущественно техногенный. Техноземы двух типов – одни формируются на древесных отходах, другие на валунно-галечном субстрате дамб карт. Характер развития последних почвогрунтов аналогичен созданию аллювиальных почв;

Все элементарные геохимические ландшафты на территории стабилизированы. Воздействие на окружающую среду оказывает свалка древесных отходов, карта № 8 из-за протечек, карта №1 из-за нарушения фильтрационного экрана, и карты, в которые сбрасывается зольная пульпа (4–7);

Нарушение границ элементарных геохимических ландшафтов возможно при сильных ливнях, наводнениях, аварийных переполнениях карт и катастрофических селевых потоках. В этих случаях перенос органических масс шлам-лигнина может достичь озера Байкал. Экосистеме озера в зоне г. Байкальска будет нанесён непоправимый ущерб.





# ЗОЛЫ УГЛЕЙ – КОМПЛЕКСНЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ РЕСУРС

# Сутурин А.Н., Парадина Л.Ф.

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Россия, san@lin.irk.ru

Представление об антропогенной деятельности исключительно энтропийной, не всегда верно, есть технологические процессы, в результате которых происходит концентрирование элементов. Такие процессы в будущем могут стать серьезным источником минеральных ресурсов. Бурый уголь – тот подарок биосферы, который наряду с газом, позволит человечеству решить энергетические проблемы еще в течение многих лет. Современная ситуация с крахом «зеленой» энергетики подтверждает это предположение конца XX века.

Использование углей в теплоэнергетике ведет к накоплению больших объемов золы, утилизация которой становиться насущной проблемой не только из-за количества отходов и площади, занимаемой золоотстойниками, но и как перспективный ресурс минерального сырья для большого числа отраслей промышленности и сельского хозяйства. Не случайно Правительством РФ в 2022 году предложен комплексный план утилизации золошламовых отходов (Распоряжение № 1557 – р от 15 июня 2022 г.)

Детальное исследование зол углей различных месторождений позволяет определить наиболее перспективные направления их использования. Выделение из глиноземных зол азейских углей глинозема в виде муллита и кремнисто-железистых сфер может стать практическим ресурсом для металлургии.

Рассматривая специфику микроэлементного состава зол углей, следует учитывать биогеохимическую провинцию формирования пластов каменного угля, приводящую к накоплению в них специфических элементов. Так для азейских углей характерно накопление скандия и редких земель. В зонах ТЭЦ, работающих на этих углях, концентрации Sc и редких земель достигают промышленных значений. Для уральских углей, формирующихся вблизи основных и ультраосновных пород типично повышенное содержание хрома, никеля и кобальта. Угли Каннского бассейна отличаются повышенным содержанием цинка. В процессе сжигания угля образуются золы с большим количеством наноразмерных сфероидов цинка.

Перспективно использование зол углей, как эффективного мелиоранта для кислых почв. Наличия кальция, магния и бора в золах углей способствует повышению урожайности и ускорению созревания сельхозкультур.

Золы углей служат главной составляющей при создании комплиментарных почвогрунтов для рекультивации антропогенно - нарушенных земель и лесопосадок.

Особый состав глиноземных зол позволяет использовать их для дезодорации, дегидрации и связывания хлорорганики в отходах целлюлозно-бумажной промышленности. Широк набор технологий с применением зол углей в строительстве, особенно дорожном.

Главным условием эффективного использования зол углей является изучение их минерального и микроэлементного состава, поведения элементов в процессе горения, распределения минеральных фаз на электрофильтрах, преобразование зол при гидроудалении и накоплении в отстойниках. Изучение поведения элементов в технологических процессах с разработкой технологий концентрирования из зол полезных минеральных фракций позволит превратить золоотстойники в техногенные месторождения полезных ископаемых.





# ЭВОЛЮЦИЯ ПИРИТА, КАК ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ О ГЕНЕЗИСЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОЖЕРЕЛЬЕ

Тарасова Ю.И.<sup>1, 2</sup>, Будяк А.Е.<sup>1, 2</sup>, Горячев Н.А.<sup>1, 3</sup>, Будяк А.А.<sup>2</sup>, Жарикова А.А.<sup>2</sup>, Черкашина Д.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИГХ СО РАН, г. Иркутск, Россия, dir@igc.irk.ru <sup>2</sup>ИРНИТУ, г. Иркутск, Россия, info@istu.edu <sup>3</sup>СВКНИИ ДВО РАН, г. Магадан, Россия, secretary@neisri.ru

Формирование любого месторождения представляет собой длительный сложный процесс изменения условий, способствовавших накоплению рудной минерализации, имеющих отражение в сформированных минеральных ассоциациях. В данной работе будет рассмотрен процесс рудообразования на примере эволюции пирита месторождения Ожерелье.

Месторождение «Ожерелье» расположено в Бодайбинском районе Иркутской области в бассейне р. Маракан. Рудное поле месторождения локализовано в пределах Мамско-Бодайбинского синклинория, характеризующегося развитием линейно-складчатых и разрывных структурных комплексов. В пределах рудного поля месторождения вмещающие породы представлены метаморфизованными в условиях эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций терригенными отложениями юдомской группы эдиакарского периода неопротерозойской эры (550–540 млн лет), представленными анангрской и догалдынской свитами. Непосредственно золотоносные минерализованные зоны рудного поля «Ожерелье» локализованы в надвиговой зоне, на контакте углеродсодержащих метапеллитов с метапесчаниками нижней подсвиты догалдынской свиты (dg1), и приурочены к Маракано-Тунгусской синклинали (структура второго порядка). Вмещающие породы представлены переслаиванием углеродсодержащих сланцев хлориткварц-мусковит-карбонатного, двуслюдяного мусковит-кварц-биотитового, кремнистослюдисто-карбонатного составов.

Рудная зона протяженностью около 700 м имеет сложное строение. Промышленные запасы золота связаны с кварцевыми жилами и прожилками мощностью от первых сантиметров до 1,5 м (Иванов, 2014, Бабяк и др., 2019). Жилы сложены ксенобластовыми зёрнами кварца удлинённой неправильной формы с неровными извилистыми границами, с размером зерен в основном от  $3 \times 2 - дo 5 \times 3$  мм. На стыке зёрен кварца и по трещинам внутри зёрен отмечаются частицы углеродистого вещества. По трещинам, идущим вдоль кварцевой жилы, развиты единичные мелкие до  $0,2 \times 0,02$  мм пластинки мусковита и частицы углеродистого вещества. Сульфидная минерализация в кварцевых жилах отмечается крайне редко, чаще всего это пирит и пирротин. Золото развивается по зальбандам кварцевых жил в ассоциации с железосодержащими карбонатными минералами и чешуйками мусковита.

В пределах рудной зоны месторождения пирит отмечается крайне редко. На месторождении выделяется 3 типа минерализации: ранняя, представленная преимущественно фрамбоидальным пиритом; непосредственно рудная, представленная линзами пирротина и полиметаллической ассоциацией, и пострудная, сложенная крупным кубическим пиритом.

Реликты первичных фрамбоидов пирита удалось установить, в единичных случаях. Размер их не превышает 50 мкм. Такие реликты отмечаются в виде редких округлых включений в пирротине или в виде самостоятельных округлых включений во вмещающих породах. Важной отличительной чертой первичных фрамбоидов пирита от пирротина и более поздних разновидностей пирита, является значительное присутствие примеси Ni и Co до первых г/т. Средний состав реликтов первичного пирита: Fe – 42.3; S – 51.73; Co – 2.21;





Ni 3.77 мас. %. Установлены округлые зерна пирротина, полностью повторяющие первичные фрамбоиды пирита, что указывает на процесс их замещения пирротином. Кроме того, такие зерна пирротина характеризуются примесью Со до 0.4 мас. %.

Крупные метаагрегаты пирита полиметаллической ассоциации в пределах рудной зоны месторождения Ожерелье, проявлены значительно реже, чем на большинстве золоторудных объектов Бодайбинского района. Наиболее характерным здесь является присутствие пирротиновых линз, по периферии и трещинам, замещаемых марказитом.

На пострудной стадии формируются крупные кубические кристаллы пирита размером до 1 см. Поверхность кристаллов характеризуется характерной штриховкой на гранях. Часто кристаллы находятся в кварцевой оторочке. Аналогичные кристаллы развиваются по всей территории Бодайбинского района.

Сульфидная минерализация месторождения Ожерелье имеет ряд принципиальных отличий от большинства золоторудных объектов Бодайбинского синклинория, детально описанных в работах как объекты Сухоложского типа (Буряк и др., 2002; Буряк, Хмелевская, 1997; Large et.al., 2007; Mefre et.al., 2008; Немеров и др., 2010; Паленова и др., 2015; Yudovskaya et.al., 2016; Tarasova et.al., 2020; Тарасова и др., 2021; 2022):

– реликты фрамбоидального пирита, характерные практически для всех золоторудных объектов, отмечаются довольно редко;

– содержания Со и Ni в составе первичного диагенетического пирита, значительно выше чем для ранних пиритов других объектов (Large et.al., 2007; Yudovskaya et.al., 2016; Блинов, Тарасова, 2020; Tarasova et.al., 2020; Тарасова и др., 2021; Тарасова и др. 2022), что логично объясняется накоплением отложений догалдынской свиты, вмещающей месторождение Ожерелье, в условиях с повышенными относительно фона содержаниями Fe, Mn, Ni, Co.

– установлены фрамбоиды пирротина, без сохранения реликтов раннего пирита;

 мелкие кубические кристаллы пирита, которые на ряде ранее изученных нами месторождениях интерпретировались как пирит катагенной стадии, на месторождении Ожерелье не обнаружены;

– рудная ассоциация сложена линзами пирротина в ассоциации с арсенопиритом, сфалеритом, халькопиритом, марказитом. Синрудный пирит, с которым на прочих месторождениях Бодайбинского синклинория связано рудное золото, в пределах месторождения Ожерелье, встречен в единичных зернах.

Таким образом, приведенные выше отличия минералогических характеристик месторождения Ожерелье доказывают отличный генезис от месторождений Сухоложского типа.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту IX.130.3.1 (0284-2021-0001).

## Литература:

Блинов А.В., Тарасова Ю.И. Минералого-петрографическая характеристика месторождения Угахан // Науки о Земле и недропользование. 2020. Т. 43. № 2 (71). С. 160–176.

Буряк В.А., Гончаров В.И., Горячев Н.А. Эволюционный ряд крупнообъемных золотоплатиновых месторождений в углеродистых толщах // ДАН. 2002. Т. 387. № 4. С. 512–515.

Буряк В. А., Хмелевская Н.М. Сухой Лог – одно из крупнейших золоторудных месторождений мира (генезис, закономерности размещения оруденения, критерии прогнозирования). Владивосток: Дальнаука. 1997. 156 с.

Иванов А.И. Золото Байкало-Патома (геология, оруденение, перспективы). М.: ФГУП ЦНИГРИ. 2014. 215 с.

Немеров В.К., Станевич А.М., Развозжаева Э.А., Будяк А.Е., Корнилова Т.А. Биогенноседиментационные факторы рудообразования в неопротерозойских толщах Байкало-Патомского региона. Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 5. С. 729–747.



Паленова Е.Е. Минералогия месторождений золота Копыловское, Кавказ, Красное (Артемовский рудный узел, Бодайбинский район): дисс. ... к-та геол.-мин. наук: 25.00.05. Миасс. 2015. 202 с.

Тарасова Ю.И., Будяк А.Е., Горячев Н.А., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А., Блинов А.В., Горячева Е.М. Типоморфизм сульфидов золоторудного месторождения Угахан (Байкало-Патомское нагорье) // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2022. Т. 503. № 1. С. 12–17.

Тарасова Ю.И., Будяк А.Е., Иванов А.В., Горячев Н.А., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А., Радомская Т.А., Блинов А.В., Бабяк В.Н. Типоморфизм, типохимизм и изотопно-геохимические характеристики сульфидов железа месторождения Голец Высочайший (Восточная Сибирь) // Записки Российского минералогического общества. 2021. Т. 150. № 1. С. 63–75.

Large R.R., Maslennikov V.V., Robert F., DanyushevskY L.V., Chang Z. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena Goldfield, Russia // Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists. 2007. Vol. 102. No. 7. P. 1233–1267.

Meffre S., Large R.R., Scott R., Scott R., Woodhead Z.C., Gilbert S.E., Danyshevsky L.D., Maslenikov V.V., Hergt J.M. 2008. Age and pyrite Pb isotopic composition of the giant Sukhoi Log sediment hosted gold deposit, Russia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 72,2377–2391

Tarasova Y.I., Budyak A.E., Goryachev N.A., Tauson V.L., Skuzovatov S.Y., Bryukhanova N.N., Parshin A.V., Chugaev A.V., Abramova V.D., Gareev B.I., Reutsky V.N. Mineralogical and isotopegeochemical ( $\delta$ 13C,  $\delta$ 34S and Pb-Pb) characteristics of the Krasniy gold mine (Baikal-Patom highlands): constraining ore-forming mechanisms and the model for Sukhoi Log-type deposits // Ore Geology Reviews. 2020. V. 119. P. 103365.

Yudovskaya, M.A., Distler, V.V., Prokofiev, V.Yu., Akinfiev, N.N. Gold mineralization and orogenic metamorphism in the Lena province of Siberia as assessed from Chertovo Koryto and Sukhoi Log deposits // Geoscience Frontiers. 2016. V.7. № 3. P. 453–481.

## ПРИБАЙКАЛЬСКИЕ ЛАЗУРИТЫ КАК ПРИРОДНЫЕ КЛАТРАСИЛЫ, ИХ СТРУКТУРНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ ТИПОМОРФИЗМ, ИНДИКАТОРНЫЕ СВОЙСТВА

Таусон В.Л.<sup>1</sup>, Липко С.В.<sup>1</sup>, Сапожников А.Н.<sup>1</sup>, Канева Е.В.<sup>1</sup>, Михлин Ю.Л.<sup>2</sup> <sup>1</sup>Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, vltauson@igc.irk.ru <sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия, yumikh@icct.ru

Минералы с закрытыми полостями в алюмосиликатном каркасе, занятыми гостевыми молекулами (ионами, кластерами), подобны клатратным соединениям в химии и могут быть отнесены к семейству клатрасилов. Они перспективны как индикаторы активности летучих компонентов в гидротермальных и метаморфических системах. Такие минералы как скаполит, содалит и лазурит являются потенциальными носителями информации о физико-химических условиях процессов минералообразования (Таусон и др., 2011; Qiu et al., 2021). Высвобождение серы и ее анион-радикалов S<sub>n</sub><sup>-</sup> в условиях метаморфизма пород может иметь принципиальное значение для экстракции и транспорта в виде соответствующих полисульфидных комплексов рудных элементов, включая благородные металлы (Pokrovski et al., 2021). Естественно считать, что присутствующие в системе (экспериментальной или природной) клатрасилы могут служить как источниками лигандов, так и индикаторами наличия в геохимической среде такого рода компонентов. Проблема в том, что условия и механизмы формирования в их структуре определенных кластеров практически не изучены, как и их взаимосвязь с матрицей – кристаллической решеткой минерала-"хозяина". Многолетние исследования лазурита из месторождений Слюдянского района Прибайкалья с помощью современных рентгенографических и спектроскопических методов позволили получить новые данные, необходимые для решения этой проблемы.





1. Алюмосиликатный каркас микропористых клатрасилов является более подвижным, чем у обычных каркасных силикатов. Это обеспечивает широкие возможности для структурного типоморфизма лазурита, связанного с образованием сверхструктур и модулированных структур с различным типом (соразмерная, несоразмерная) и длиной волны модуляции. Связь локальной симметрии полостных кластеров и общей симметрии структуры прослеживается на так называемых полиморфах лазурита – кубическом, ромбическом, триклинном и моноклинном. Так по данным спектроскопии (КР, ИК, РФЭС) в некоторых кубических лазуритах фиксируется частица S4<sup>0</sup> (рис. 1), которая, по-видимому, неустойчива и при нагреве образца, принимая 2e<sup>-</sup>, распадается на S3<sup>--</sup> и S<sup>--</sup> либо 2S2<sup>--</sup>.



Рисунок 1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр S 2р кубического лазурита, ассоциирующего с флогопитом и содержащего сульфидную серу, в основном, в форме S<sup>0</sup>, исходного (а) и после отжига кристаллов на воздухе при 800 °C (b).

Полиморфизм лазурита может быть связан с упорядочением кластеров с различной локальной симметрией аниона. Согласно современной номенклатуре минералов, полиморфы (полиморфные минералы)" имеют по существу один и тот же состав, но разную кристаллическую структуру". В лазуритах мы встречаемся с интересным примером, когда валовые составы могут быть совершенно одинаковыми, а распределение содержащих серу структурных элементов (кластеров) – различным. Более того, в одной и той же структуре кубического, ромбического или триклинного лазурита обнаружены различные кластеры. Поскольку состав кластеров может сильно варьировать, говорить об "истинном"





полиморфизме не приходится. Поэтому мы имеем здесь дело с серией минералов переменного состава, построенных по общему структурному принципу и содержащих одни и те же химические элементы, но в разных валентных состояниях и количественных соотношениях. Их следует считать самостоятельными фазами, а значит – отдельными минералами, что подтвердило мировое минералогическое сообщество, присвоив статус минеральных видов ромбическому (владимиривановит) и триклинному (слюдянкаит) лазуриту (Sapozhnikov et al., 2012; 2022). Первый содержит в полостях структуры в основном анионы SO<sub>4</sub> и S<sub>3</sub> при небольших количествах S<sub>2</sub> и Cl, второй – SO<sub>4</sub>, шестерное кольцо S<sub>6</sub>, молекулярную CO<sub>2</sub> и следовые концентрации Cl и S<sub>4</sub>. На примере высокосернистого лазурита Малобыстринского месторождения уточнен и статус самого лазурита как минерала клатратного типа, содержащего трисульфидный радикал-анион (идеализированная формула Na<sub>7</sub>Ca[Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>](SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>(S<sub>3</sub>)<sup>--</sup> · H<sub>2</sub>O). При этом впервые показано, что роль видообразующего компонента в минерале может принадлежать ионрадикалу (Sapozhnikov et al., 2021). В более низкотемпературной по отношению к кубическому лазуриту триклинной модификации – слюдянкаите – S<sub>3</sub><sup>•</sup> димеризуется с образованием кольца  $S_6^0$ .

2. Особый интерес вызывает кубический лазурит с несоразмерной трехмерной модуляцией (HTM) структуры. Это довольно распространенная форма, особенно на месторождениях Похабиха и Малобыстринское, которая согласно экспериментальным данным, устойчива при T<600 °C в интервале  $fSO_2 \sim 10^{-5} - 10^{-2}$  бар (Таусон и др., 1998). Для характеристики химического состава предложен редокс-индекс, определяемый из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии как соотношение восстановленных и окисленных форм серы: Red/Ox = (S+S\_2+...S\_n)/(SO\_4+S\_2O\_3+SO\_3) в общем случае или с вычетом SO\_3, если сульфит имеет поверхностную природу и пониженное значение энергии связи (~165 эВ для S 2p\_3/2). Зависимости редокс-индекса от фугитивности летучих (O\_2, SO\_2, S\_2) получены экспериментально в интервале 550–600 °C (Таусон и др., 2011). Некоторые оценки для кубического с НТМ лазурита и слюдянкаита представлены в таблице. Они показывают значительные вариации летучих, подтверждающие образование лазурита с НТМ в условиях диссипативной системы под влиянием колебательной окислительновосстановительной реакции серосодержащих частиц.

Nº ⊙5#	Месторождение	Сод ра	ержание а адикалов)	нионов серы, ат	(ион- . %	Red/Ox	Red/Ox	Lg <i>f</i> , бар		
00p.		S	$S_n(n \ge 2)$	$SO_4$	SO <sub>3</sub>		-303	$O_2$	$SO_2$	
1*	Похабиха	0	8	68	24	0.09	0.12	-19	-3	
2*	То же	0	13	78	9	0.15	0.17	-20	-5	
3*	«	9	19	72	0	0.39	0.39	<-22	<-6	
4*	«	5	10	85	0	0.18	0.18	-20	-6	
5**	Малобыстринское	0	9	91	0	0.1	0.1	-19	-3	

**Таблица.** Оценка фугитивности кислорода и SO<sub>2</sub> при образовании лазурита на месторождениях Похабиха и Малобыстринское (T=550 °C)

**Примечание:** \*Кубический с НТМ и различной степенью развития модуляции.\*\*Триклинный (слюдянкаит, Sapozhnikov et al., 2022).

Сохранение кубической НТМ-модификации с периодом 4.6 *a*, где *a* – параметр субъячейки (~0.908 нм) на протяжении геологического времени – отдельная проблема. Синусоидальная трехмерная модуляция неустойчива с позиций континуальной теории упругости, поскольку не отвечает условию механического равновесия упругой среды. По причине некоторого кристаллохимического события в интервале 600–550 °C, связанного с резким сжатием структуры и обнаруживаемого терморентгенографически в виде разрыва





зависимости «температура-параметр субъячейки», происходит изоляция полостей структуры, содержащих кластеры с различным состоянием серы. При температурах ниже  $T_x \approx 550$  °C лазурит и подобные ему клатрасилы (SO<sub>4</sub>-, S-содержащие содалиты) несут информацию об окислительно-восстановительных условиях среды и активности летучих компонентов. Появление такого индикаторного свойства возможно в условиях возникновения вынужденного равновесия (Tauson et al., 2014). В противном случае ретроградные процессы стирают информацию об исходных формах существования серы. Факт сохранения НТМ указывает на то, что кристаллы кубического лазурита с такой модуляцией структуры не подвергались воздействию температур выше ~550 °C в течение времени, сколько-нибудь значимого в геологическом масштабе. Раннепалеозойские месторождения Южного Прибайкалья формировались в течение примерно 30 млн лет (Резницкий и др., 2000).

3. Установлено, что наполнение полостей определенными ион-радикалами может быть задано условиями отжига кристаллов. Буферирование активностей S<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> в области низких значений обеспечивает тонкую настройку анион-радикального состава. При буфере Fe-FeS (700 °C, 3 сут) происходит формирование из лазурита сульфидного содалита, содержащего по данным KP- и ИК-спектроскопии анионы S<sup>2-</sup> и HS<sup>-</sup> и анион-радикал S<sub>2</sub><sup>--</sup>, которому образец обязан желто-коричневой окраской. Последующий отжиг на воздухе при 800 °C приводит к образованию сульфат-аниона и зеленому цвету зерен вследствие появления синего хромофора S<sub>3</sub><sup>--</sup> и наложения цветов (рис. 2). Аналогичные эксперименты проведены при буфере Zn-ZnS. Результаты свидетельствуют о том, что полученный из природного лазурита (или из синтетического нозеана) S-содалит может быть трансформирован в фазы, содержащие в полостях структуры ион-радикалы, состав которых определяется условиями буферов  $fS_2$  и  $fSO_2$  и параметрами последующей термообработки.



Рисунок 2. Изменение окраски при отжиге зерен лазурита разного размера из месторождения Похабиха

ПХ\_исх – исходный лазурит, ПХ 5S – отжиг ПХ\_исх в зернах 0.1–0.2 мм при буфере Fe-FeS (700 °C, 3 сут), ПХ 5S' – последующий отжиг на воздухе (800 °C, 24 ч), ПХ 6S, ПХ 6S' – то же, в частицах < 0.04 мм.

Исследование проводилось в рамках государственного задания по Проекту ФНИ № 0284-2021-0002. В работе использовалось оборудование ЦКП Изотопно-геохимические исследования ИГХ СО РАН и Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.





## Литература:

Резницкий Л.З., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Васильев Е.П., Яковлева С.З., Ковач В.П., Федосеенко А.М. Возраст и продолжительность формирования флогопитовых и лазуритовых месторождений Южного Прибайкалья: результаты U-Pb геохронологических исследований // Петрология. 2000.Т. 8. № 1. С. 74–86.

Таусон В.Л., Акимов В.В., Сапожников А.Н., Кузнецов К.Е. Изучение условий устойчивости и структурно-химических превращений Прибайкальского лазурита// Геохимия. 1998. №8. С.803–820.

Таусон В.Л., Сапожников А.Н., Шинкарева С.Н., Лустенберг Э.Е. Индикаторные свойства лазурита как представителя минерального семейства клатрасилов // Доклады АН. 2011.Т. 441. № 6. С. 800–805.

Pokrovski G., Kokh M.A., Desmaele E., Laskar C., Bazarkina E.F., Borisova A.Y., Testemale D., Hazemann J.-L., Vuilleumier R., Ferlat G., Saitta M. The trisulfur radical ion  $S_3$  controls platinum transport by hydrothermal fluids // PNAS. 2021. V. 188. No 34. e2109768118.

Qiu Z., Fan H.-R., Tomkins A.G., Brugger J., Etschmann B., Liu X., Xing Y., Hu Y. Insights into salty metamorphic fluid evolution from scapolite in the Trans-North China Orogen: Implications for ore genesis // Geochim. Cosmochim. Acta. 2021. V. 293. P. 256–276.

Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Cherepanov D.I., Suvorova L.F., Levitsky V.I., Ivanova L.A., Reznitsky L.Z. Vladimirivanovite,  $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](SO_4,S_3,S_2,Cl)_2 \cdot H_2O$ , a new mineral of sodalite group // Geol. Ore Depos. 2012. V. 54. No.7. P. 557–564.

Sapozhnikov A.N., Tauson V.L., Lipko S.V., Shendrik R.Yu., Levitskii V.I., Suvorova L.F., Chukanov N.V., Vigasina M.F. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally  $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)(S_3)^- \cdot nH_2O // Amer. Mineral. 2021. V. 106. No.2. P. 226–234.$ 

Sapozhnikov A.N., Bolotina N.B., Chukanov N.V., Kaneva E.V., Shendrik R.Y., Vigasina M.F., Ivanova L.A. Slyudyankaite, IMA 2021-062a, in: CNMNC Newsletter 65 // Eur. J. Mineral. 2022. V. 34. P. 143–144.

Tauson V.L., Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Lipko S.V. Reversion of incommensurate modulation in cubic lazurite: Example of reversible forced equilibrium? // Natural Resources. 2014. V.5. № 12. P.761–771.

# СВЯЗЬ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА РАЗНЫХ ТИПОВ ОСАДКОВ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ АНТАРКТИДЕ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ВОЗДУХА

Тебенькова Н.А.<sup>1, 2</sup>, Екайкин А.А.<sup>1, 2</sup>, Верес А.Н.<sup>1</sup>, Козачек А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт, г. Санкт-Петербург, Россия, aaricoop@aari.ru

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, spbu@spbu.ru

Изучение стабильных изотопов воды является одним из наиболее важных методов, помогающим реконструировать климат прошлого на основе данных антарктических ледяных кернов. Точность реконструкции климата зависит от понимания всех процессов, участвующих в формировании изотопного состава осадков. Изотопный состав осадков в Центральной Антарктиде изучался в ряде работ (Stenni et al., 2016), но разница изотопного состава разных типов осадков до сих пор полностью не описана.

Целью данной работы было установить зависимость изотопного состава различных типов осадков от температуры. Для каждого события выпадения осадков у нас есть метеорологические данные, усредненные за время выпадения осадков. Всего с 1998 по 2020 гг. на станции Восток в Центральной Антарктиде было отобрано 278 проб, которые были в дальнейшем проанализированы на  $\delta^{18}$ О и  $\delta$ D. Образцы 1998–2007 гг. измерены с помощью масс-спектрометрического метода, образцы 2016–2020 гг. измерены на лазерных





анализаторах Picarro L2120-і и Picarro L2140-і, которые используют метод спектроскопии внутрирезонаторного спада сигнала во времени (cavity ring-down spectroscopy – CRDS).

В Центральной Антарктиде наблюдается 3 типа осадков – ледяные иглы, снег и изморозь. Эти типы осадков образуются в разных условиях. Ледяные иглы образуются в ясном небе при температурной инверсии, когда нисходящий воздух охлаждается и влага становится перенасыщенной (Ricaud et al., 2017). Снег образуется при циклоническом типе погоды. Сильные снегопады в Центральной Антарктиде случаются редко, поскольку воздушные массы теряют большую часть влаги, не достигнув центра материка. Изморозь образуется на различных поверхностях благодаря поверхностному охлаждению вышележащего воздуха ниже точки росы. Это происходит из-за адвекции более тёплого воздуха на более холодную поверхность или из-за радиационного охлаждения. На рисунке 1 представлено распределение всех типов осадков за исследуемый период с 1998 по 2020 годы. Почти в половине случаев выпадений осадков (около 45 %) наблюдаются ледяные иглы, 43 % всех дней с осадками наблюдается изморозь. Снегопады фиксируются в 12 % случаев впадений осадков. Однако, если сравнить количество осадков, эти соотношения меняются. Во время выпадения снега интенсивность выпадения осадков существенно выше, поэтому их вклад в общее количество осадков составляет около 40 %. Ледяные иглы сохраняют ту же долю около 40-50 % ввиду того, что они выпадают часто. Для образования изморози нужны особые условия, скорость роста изморози довольно низкая, поэтому в общем годовом объеме осадков на него приходится небольшая доля, в среднем около 13 %, но ввиду того, что изморозь формируется в малых количествах, точный объём образовавшейся изморози трудно измерить.



Рисунок 1. Распределение и количество разных типов осадков за период 1998-2020 гг.

Для более точной интерпретации полученных данных, было изучено влияние метели на изотопный состав образцов. В отличие от позёмка, при метели перенос снега происходит на высоте глаз наблюдателя, т.е. теоретически этот снег может быть занесён в ловушку для осадков, которая находится на высоте 1–1,5 м. Таким образом, метель может повлиять на изотопный состав образца из-за переноса снежного материала прошлых дней или снега из других мест, такой снег будет иметь изотопный состав отличающийся от изотопного состава только что выпавших осадков. Поэтому было принято решение не использовать образцы, которые были собраны во время метели, для изучения различий в формировании изотопного сигнала для разных типов осадков.

Результаты, представленные на рисунке 2, показывают, что в течение года изотопный состав осадков коррелирует с температурой. Среднесуточная температура воздуха на высоте 2 м колеблется от -77,2 °C зимой до -22,9 °C летом. Значения  $\delta D$  находятся в





диапазоне от -561,1 до -277,4 ‰, значения  $\delta^{18}$ О (не показаны на рисунке) находятся в пределах от -75 до -34,4 ‰. Средние значения  $\delta$ D для каждого типа осадков следующие: -444±6,5 ‰ для ледяных игл, -480±6 ‰ для изморози и -395 ± 11 ‰ для снега.



Рисунок 2. Годовой ход приземной температуры воздуха и изотопного состава осадков.

Содержание дейтерия (D) и <sup>18</sup>О в атмосферных осадках связаны линейной зависимостью вида ( $\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10$ ), которая называется глобальной линией метеорных вод (Craig et al., 1961). Локальная линия метеорных вод для станции Восток с 1998 по 2020 гг. имеет уравнение  $\delta D = 7,22 * \delta^{18}O - 27$  ( $R^2 = 0,987$ ) по всем типам осадков, такой низкий наклон характерен для высокоширотных полярных районов. Эти зависимости были также вычислены отдельно для каждого вида осадков, но их различия статистически не значимы: самый большой наклон наблюдается для изморози, он равен 7,36±0,15 (±1 стандартное отклонение), наклон линии  $\delta D$  ( $\delta^{18}O$ ) для ледяных игл равен 7,02±0,13, а для снега 7,3±0,23. В работе (Stenni et al., 2016) наблюдаемый наклон локальной линии метеорных вод равен  $\delta D = 6.5 * \delta^{18}O - 68,8$  ( $R^2 = 0,98$ ), т.е. существенно меньше того, что мы наблюдаем в данном исследовании. Это неожиданный результат, учитывая, что средняя годовая температура воздуха на Конкордии на 1–2 °C выше, чем на Востоке. Эти закономерности будут более детально изучаться в дальнейшем после расширения базы данных изотопного состава осадков на Востоке.

Сезонная изменчивость изотопно-температурной зависимости исследовалась на примере ледяных игл (рис. 3), так как для этого типа осадков имеется самый большой объём данных. По 23-м образцам ледяных игл, отобранных зимой, не было обнаружено зависимости между изотопным составом и температурой ( $R^2 = 0,01$ ). Зимой суточная изменчивость температуры велика (рис. 2), и ожидалось, что эти колебания температуры будут отражены в изменении значений изотопного состава. Единственным на данный момент объяснением отсутствия такой связи является тот факт, что в данной работе мы используем приземную (на высоте 2 м) температуру воздуха, тогда как изотопный состав физически связан с эффективной температурой конденсации, которая для ледяных игл приблизительно равна температуре верхней границе приземной инверсии. Наибольший наклон кривой изотопно-температурной зависимости наблюдается для летнего периода, он равен 5,34±3,11. Изотопно-температурная кривая за осенний период имеет наклон 2,1±1,3 по 11 образцам, весенняя выборка состоит лишь из трёх образцов.





незначительная разница в наклонах изотопно-температурной кривой для разных типов осадков: 2,93±0,51 для ледяных игл, 2,32±1,34 для снега и 2,52±0,35 для изморози.



Рисунок 3. Сезонная изменчивость зависимости изотопного состава ледяных игл от приземной температуры воздуха.

Для сравнения с другими исследованиями мы построили зависимость  $\delta^{18}O$  (T) для разных типов осадков и для всех осадков вместе. Зависимость  $\delta^{18}$ O (T) на станции Восток для всех типов осадков по имеющимся у нас данным имеет наклон 0.41 ‰ °C<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0.8$ , n =198). Этот наклон схож с тем, что был получен на станции Конкордия (Купол С) в работе (Casado et al., 2018), он равен 0.46 ‰ °С<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0.65, n =1111) и с тем, что получен на станции Конкордия в работе (Stenni et al., 2016) за 2008-2010 гг. (0.49±0.02 ‰ °С<sup>-1</sup>, R<sup>2</sup> = 0.63, n = 500). В работе (Landais et al., 2009) для станции Восток получен наклон 0,35 ‰ °С<sup>-1</sup>, образцы были отобраны в 1999-2000 гг. На станции Фуджи в работе (Fujita et al., 2006) наклон изотопно-температурной зависимости равен  $0.78 \text{ }\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $R^2 = 0.78$ ), он заметно больше, чем тот, что получен в данном исследовании. Близ станции Ноймайер (прибрежная станция) наклон этой кривой равен 0,58°C<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0,89$ ) (Schlosser et al., 2004). Также зависимость  $\delta^{18}O$ (Т) была изучена отдельно для каждого вида осадков. В данном исследовании мы получили наклоны изотопно-температурных кривых, равные 0,42 ‰ °C<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0,73, n = 52) для ледяных игл, 0,33 ‰ °C<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0,78, n = 50) для изморози и 0,3 ‰ °C<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0,45, n = 14) для снега. В исследовании, проведённом на станции Конкордия (Stenni et al., 2016) в течение 2008–2010 гг. были получены следующие значения наклонов:  $0,47\pm0,03$  (R<sup>2</sup> = 0,71, n = 105) для ледяных игл, 0,48±0,04 ‰°С<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0,44, n = 159) для изморози и 0,45±0,04 ‰ °С<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0,60, n = 98) для снега. Данные, полученные в упомянутой выше статье, отличаются от наших результатов, но можно проследить некоторые закономерности. Наклон для ледяных игл в обеих работах довольно схож и является самым высоким из всех типов осадков. Самый низкий наклон в обоих исследованиях получен для образцов снега. В то время как самый высокий коэффициент детерминации в нашей работе принадлежит выборке, состоящей из образцов изморози, в работе (Stenni et al., 2016) эта выборка имеет самый низкий коэффициент детерминации. Такой широкий диапазон наклонов между изотопным составом осадков и температурой может быть обусловлен различными факторами, такими как разные источники влаги, траектории воздушных масс и местные условия, различия между температурой поверхности и эффективной температурой конденсации. Кроме того, образцы для нашего исследования собирались неравномерно по сезонам, и у нас





недостаточно данных для снега (всего 14 образцов), что также влияет на наклон изотопнотемпературной зависимости и её достоверность.

В дальнейшем планируется расширять базу данных атмосферных осадков с каждым годом и использовать моделирование для реконструкции начальных климатических условий. Но уже сейчас эта работа приближает нас к пониманию того, как изотопный состав формируется в каждом типе осадков и какую информацию он предоставляет. Это поможет более точно интерпретировать изотопный сигнал в ледяных кернах.

Данная работа была поддержана Российским научным фондом, грант № 21-17-00246.

## Литература:

Casado M. et al. Archival processes of the water stable isotope signal in East Antarctic ice cores // The Cryosphere. 2018. T. 12. № 5. C. 1745–1766.

Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. T. 133. №. 3465. C. 1702–1703.

Fujita K., Abe O. Stable isotopes in daily precipitation at Dome Fuji, East Antarctica // Geophysical research letters. 2006. T. 33. №. 18.

Landais A., Barkan E., Luz B. Record of δ18O and 17O-excess in ice from Vostok Antarctica during the last 150,000 years // Geophysical Research Letters. 2008. T. 35. №. 2.

Ricaud P. et al. Genesis of diamond dust, ice fog and thick cloud episodes observed and modelled above dome c, Antarctica // Atmospheric Chemistry and Physics. 2017. T. 17. №. 8. C. 5221–5237.

Schlosser E. et al. The influence of precipitation origin on the  $\delta^{18}O-T$  relationship at Neumayer Station, Ekstrmisen, Antarctica // Annals of Glaciology. 2014. T. 39, C. 41–48.

Stenni B. et al. Three-year monitoring of stable isotopes of precipitation at Concordia Station, East Antarctica // The Cryosphere. 2016. T. 10. №. 5. C. 2415–2428.

# ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ЮЖНОЙ КАРЕЛИИ

## Торопов А.С.<sup>1, 2</sup>, Конышев А.А.<sup>2, 3</sup>, Сидкина Е.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, torop990@gmail.com

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия <sup>3</sup>Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия

В районе Северного Приладожья (Южная Карелия) имеется большое количество исторических горных выработок и современных разрабатываемых месторождений. Это требует комплексной оценки их вклада в загрязнение природных вод района.

Изучаемая территория располагается в пределах Питкярантского рудного района в юго-западной части Республики Карелия, вдоль северо-восточного побережья Ладожского озера. В Питкярантском рудном районе открыты многочисленные месторождения и рудопроявления олова, железа, редких и цветных металлов, флюорита, урана и др. Рудные объекты в большинстве своем приурочены к полосе, протягивающейся вдоль северозападного контакта Салминского батолита более чем на 50 км. Из нерудных полезных ископаемых в исследуемом районе разрабатывались пегматиты на керамическое сырье, ведется добыча строительных материалов. Выветривание пород с повышенной концентрацией радиоактивных элементов, а также горные работы определяют актуальность исследования процессов переноса урана и тория. В работе изучались особенности поведения естественных радионуклидов в природных водах разных типов объектов с упором на взаимосвязь химического состава и геохимических условий на миграционные формы этих элементов. Формы нахождения радионуклидов обусловливают их геохимическую подвижность, скорость переноса и потенциальное воздействие на человека.





Опробование проводилось в 2019–2021 гг. по единой методике. Химический и элементный состав воды определялись методами титрования, ионной хроматографии, атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Органический углерод определяли методами каталитического сжигания с ИКдетектором и УФ-спектроскопии. Фракционирование размерных форм нахождения определяли последовательным фильтрованием и ультрацентрифугированием с мембранами размерами 0,45 мкм и 10 кДа (1,5–2 нм), разделяя взвешенные, коллоидные и растворенные формы. Подробно история района, геологический очерк, схема отбор проб, методы исследования описаны ранее в работах (Konyshev et al., 2020; Конышев и др., 2021а, b).

Особенности химического состава изученных объектов и распределения форм нахождения урана и тория (табл.) представлены ниже.

*Озера.* В регионе имеется ряд крупных и мелких озер. Крупнейшим озером является Ладога. Вода в Ладоге нейтральная, пресная, гидрокарбонатная кальциевая. В мелких заболоченных озерах по величине pH воды характеризуются как слабокислые (pH = 5–6), пресные или ультрапресные. Гидрокарбонат ион преобладает, но доля сульфат-иона в них повышается. Распределение форм нахождения урана и тория в озерных водах соответствует классическим геохимическим представлениям о миграции этих элементов в природных водах в условиях влажного и холодного климата: отношение Th/U много меньше единицы, уран преобладает в растворенной, а торий – во взвешенной форме. Отмечается тенденция удержания тория в коллоидной форме с повышением концентрации органических веществ и снижении pH.

Тип объекта	Размах варьирования (минимум-максимум, мкг/л), преобладающие формы Th	Размах варьирования (минимум-максимум, мкг/л), преобладающие формы U				
Озера	<0,002–0,16 преобладает взвешенная форма	0,012–2,2 преобладает растворенная форма				
Реки, мелкие ручьи	<0,002–0,30 преобладает взвешенная форма	0,86–3,26 преобладает растворенная форма				
Воды затопленных шахт	0,012–1,7 преобладает коллоидная форма	0,14–6,5 преобладают взвешенная и растворенная форма				
Подотвальные пруды	0,015–0,05 преобладает взвешенная форма, до 25 % коллоидной формы	0,04–0,27 Резко преобладает растворенная форма				
Затопленные карьеры	<0,005–0,10 резко преобладает взвешенная форма	5–492 резко преобладает растворенная форма				

**Таблица.** Содержание естественных радионуклидов в природных водах Питкярантского рудного района и формы их нахождения.

Реки, мелкие ручьи. Вода в реках Питкярантского рудного поля нейтральная, пресная. В маленьких ручьях вода по значению водородного показателя различается, встречаются умеренно кислые (Конышев и др., 2021а), слабокислые и нейтральные. Воды ультрапресные, гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатные по преобладающему аниону. Спектр распределения размерных форм нахождения радионуклидов похож на воды озер, но с более высокой долей взвешенных форм.





Затопленные карьеры. Добыча строительных материалов значительно влияет на химический состав природных вод в карьерах. Воды из опробованных карьеров по добыче стройматериалов как правило слабощелочные, пресные. Минерализация воды в карьерах заметно выше, чем в близлежащих озерах. Такие объекты характеризуются максимальными концентрациями урана, достигая почти 500 мкг/л. Торий, напротив, из-за высокой мутности карьерных вод во фракции <0,45 мкм встречается на уровне предела обнаружения, либо слегка выше него. Коллоиды мало участвуют в переносе изучаемых радиоактивных элементов.

Воды затопленных шахт. Состав таких вод формируется преимущественно за счет атмосферных осадков, отличается низкой минерализацией и обогащен содержанием добываемых и сопутствующих элементов, которые выщелачивались из руд и вскрышных пород. Данный тип объектов отличается наиболее пестрой геохимией и спектрами элементов. В целом, содержание урана в таких водах не превышает единиц мкг/л. Однако в водах затопленных шахт наблюдаются самые высокие концентрации тория среди изученных объектов – до 1,7 мкг/л. В шахтах с глубиной происходит смена окислительновосстановительной обстановки (снижение Eh) и возрастает концентрация тория (в 3–4 раза) и урана (в 1,5–2 раза). Для тория характерно доминирование коллоидных и взвешенных форм, для урана – взвешенных и растворенных. В некоторых шахтах отношение Th/U выше единицы.

Подотвальные пруды. Отвалы шахт Питкярантского рудного района при взаимодействии с атмосферными осадками обогащают воду токсичными элементами, к которым можно отнести и уран. На территории некоторых рудников (Люпикко, Бекк) имеются подотвальные пруды куда попадают осадки после взаимодействия с породами отвалов. Среди водных объектов, воды подотвальных прудов содержат максимальное количество элементов, связанных с вкрапленной сульфидной минерализацией. Содержание урана и тория невысокое. Отношение Th/U меньше единицы, однако выше, чем в озерах, реках и ручьях. Распределение форм нахождения тория и урана промежуточное между водами затопленных шахт и водами рек и ручьев. Доля коллоидной формы тория не превышает 25 %. Практически весь уран находится во фракции менее 10 кДа.

Таким образом, изучаемый район представляет собой большой интерес с точки зрения изучения геохимии радиоактивных элементов в природных водах на действующих и законсервированных техногенных объектах, а также ненарушенных фоновых водоисточниках, имеющих различную специфику. Окислительно-восстановительная обстановка является доминирующим фактором для распределения размерных форм нахождения, перекрывающим влияние химического состава и концентрации органических лигандов в изучаемых водах.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-77-10011.

## Литература:

Konyshev A.A., Sidkina E.S., Cherkasova E.V., Mironenko M.V., Zhilkina A.V., Bugaev I.A., Gridasov A.G. Migration forms of heavy metals and chemical composition of surface waters in the "Arsenic" shaft area (Pitkäranta ore district, South Karelia) // Geochemistry International. 2020. V. 58. № 9. P. 1068–1074.

Конышев А.А., Сидкина Е.С., Солдатова Е.А., Черкасова Е.В., Бугаев И.А., Торопов А.С, Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Николаева И.Ю. Химический состав и формы нахождения металлов в водах района шахты "Люпикко-I" (Питкярантский рудный район, Карелия) // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология, 2021а, № 6, с. 55–67.

Конышев А.А., Сидкина Е.С., Солдатова Е.А., Догадкин Д.Н., Громяк И.Н. Особенности поведения химических элементов в системе вода–порода района разрабатываемого карьера бутового камня в Питкярантском рудном районе (Карелия) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021b. Т. 332. No 3. 7–19.





# **МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ СаО-СаС**2

Тупицын А.А.<sup>1</sup>, Ясько С.В.<sup>2</sup>, Бычинский В.А.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, altfr@mail.ru <sup>2</sup>Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, Россия <sup>3</sup>Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия

Геохимические исследования образования карбонатных расплавов и пород, а также образования шлакообразующих компонентов в производственных процессах (металлургия, теплоэнергетика и т.д.) требуют изучения равновесий в системе Ca–C–O.

В системе Ca–C–O возможно образование промежуточных соединений в конденсированном состоянии: CaO, CaO<sub>2</sub>, CaC<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>. Исследование тройной системы Ca–C–O целесообразно начинать с рассмотрения ее сечений – псевдобинарных систем CaO–CaCO<sub>3</sub> и CaO–CaC<sub>2</sub>, о диаграммах состояния которых имеются экспериментальные данные.

Экспериментальные исследования системы CaO–CaC<sub>2</sub>, выполненные в работах (Ruff, 1923; Flusin, 1935; Juza, 1961), показывают противоречивые результаты. По данным (Ruff, 1923) диаграмма состояния системы CaO–CaC<sub>2</sub> имеет простой эвтектический вид, эвтектическая температура составляет около 1640 °C при концентрации 70 мас. % CaC<sub>2</sub> (67,1 моль %).

В работе (Flusin, 1935) приводятся сведения о промежуточном соединении примерного состава CaO·CaC<sub>2</sub> с температурой плавления примерно 1980 °C; обнаружено существование двух эвтектических точек при температурах около 1750 и 1800 °C и концентрациях 68 и 35,6 мас. % CaC<sub>2</sub> (65 и 32,6 моль %).

Авторы (Juza, 1961) проводили отдельные серии экспериментов по измерению температуры солидуса и ликвидуса системы CaO–CaC<sub>2</sub> в интервале концентраций 43,3...88,4 мас. % CaC<sub>2</sub> (40,3...87 моль %). Анализ измерений показывает, что температура солидуса системы может находиться в интервале температур 1745...1790 °C, эвтектическая точка – в интервале 56...62 мас. % CaC<sub>2</sub> (52,7...58,8 моль %).

В работе (Müller, 1990) проанализированы данные (Ruff, 1923; Flusin, 1935; Juza, 1961), включая анализ подготовки и состава экспериментальных образцов, а также методики проведения измерений. На основании анализа сделан вывод о предпочтительности данных (Juza, 1961).

Разрешить перечисленные противоречия представляется возможным с помощью физико-химического моделирования системы CaO–CaC<sub>2</sub>.

В большинстве работ, посвященных термодинамическому описанию систем, включающих углерод, в качестве возможных в равновесии компонентов рассматривается только графит. Однако, исследованию возможности существования углерода в фазе расплава посвящено большое количество работ, сводка которых приведена в (Bigdeli, 2018). В настоящее время существование жидкого углерода можно считать доказанным. В (Гурвич, 1979) проводятся термодинамические свойства жидкого углерода, достаточные для использования в физико-химическом моделировании.

Результаты физико-химического моделирования системы CaO–CaC<sub>2</sub> без учета углерода в фазе расплава показаны на рисунке 1. Во многих частях системы с расплавом сосуществует графит, что не обнаружено в экспериментальных работах.

На рисунке. 2 показана диаграмма состояния системы CaO–CaC<sub>2</sub>, рассчитанная с учетом углерода в фазе расплава. Результаты расчета хорошо согласуются с данными (Juza, 1961).

Таким образом, физико-химическая модель позволила выбрать из экспериментальных работ наиболее достоверные результаты и выяснить роль углерода в расплаве.





На основе этих данных становиться возможным изучение карбонатных расплавов методами равновесной термодинамики.



**Рисунок 1.** Результаты моделирования системы CaO–CaC<sub>2</sub> без учета углерода в жидкой фазе.



системы CaO-CaC<sub>2</sub> с учетом углерода в жидкой фазе.

### Литература:

Ruff O., Foerster E. Arbeiten aus dem Gebiet hoher Temperaturen. XVI. Uber das Calciumcarbid, seine Bildung und Zersetzung // Z. Anorg. Allg. Chem. 1923. B. 131. H. 1. S. 321–347.

Flusin G., Aall C. Sur l'étude du système CaC<sub>2</sub>-CaO // Compt. rend. 1935. V. 201. P. 451–453.

Juza R., Schuster H-U. Das Zustandsdiagramm Caiciumcarbid/Calciumoxyd // Z. Anorg. Allg. Chem. 1961. B. 311. H. 1–2. S. 62–75.

Müller M.B. Structure, properties and reactions of CaO in burnt lime. Part III: Composite reactions of CaO and C in solid and liquid state // Scand. J. Metall. 1990. V. 19. P. 210–217.

Bigdeli S., Chen Q., Selleby M. A New Description of Pure C in Developing the Third Generation of Calphad Databases // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. V. 39. P832–840.

Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. 3-е изд., перераб. и расширен. Т. П. Кн. 1. М.: Наука, 1979. 439 с.

## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДАХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ХОНГОР-УУЛА И МАРАКТИНСКИЙ

**Украинцев А.В., Плюснин А.М.** ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия, ukraintsev87@bk.ru

Холодные минеральные источники железистого типа не так широко представлены на территории Забайкалья, как, например, углекислые воды. В связи с чем они представляют определенный научный и практический интерес. К железистым принято относить воды, содержащие более 10 мг/л железа (Ходина, 1980). Характерными представителями этого типа вод являются источники Хонгор-Уула и Марактинский.

Источник Хонгор-Уула расположен в 9 км от с. Жемчуг Тункинского района Бурятии, в предгорьях хребта Гурби-Дабан, окаймляющего Тункинскую впадину с юга. Разгрузка минеральных вод происходит на террасах по обоим берегам р. Харагун. Всего насчитывается 10 выходов, суммарный дебит составляет порядка 3 л/с. Вода имеет сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциево-магниевый состав с общей минерализацией до 0,2 г/л и содержанием железа около 10 мг/л. Температура на выходе составляет 4,3°C; pH 7,7.

Марактинский источник расположен на левом борту долины р. Маракты (правый приток р. Уды), в 15 км к северо-западу от с. Эгита Еравнинского района Бурятии. Источник




площадной, восходящего типа, вода заполняет воронку диаметром около 10 м и имеет расход 0,2–0,3 л/с. Разгрузка минеральных вод приурочена к катаклазированным породам (граниты, кислые эффузивы) зоны разлома северо-восточного простирания (Борисенко, Замана, 1978). По химическому составу вода сульфатно-кальциевая, содержит до 49 мг/л железа. Общая минерализация 0,86 г/л; температура на выходе составляет 0,1°C; pH 5,8.

В полевых условиях были измерены физико-химические параметры вод минеральных источников, отобраны пробы воды и свободного газа для изучения их химического состава. Анализ макрокомпонентного состава воды выполнен в сертифицированной лаборатории Геологического института СО РАН (аналитик Д.И. Жамбалова) по стандартным методикам для пресных и соленых вод. Анализ микроэлементного состава выполнен методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 се в Лимнологическом институте СО РАН (аналитик Е.П. Чебыкин). Состав свободного газа проанализирован методом газовой хроматографии в ООО Научно-производственная фирма «Сибэкосервис» (г. Иркутск). Хроматограф "Хромос ГХ-1000".

Состав растворенных органических веществ (РОВ) в исследуемых водах определялся с помощью методики, основанной на концентрировании методом твердофазной экстракции с газовым хромато-масс-спектрометрическим окончанием. С помощью портативной установки экстракция производилась непосредственно на месте отбора пробы. В концентрирующей установке применялись патроны с универсальным сорбентом Strata C18-Е (Phenomenex), кондиционирование (подготовка) патрона и экстракция аналита проводились с использованием ацетонитрила в качестве растворителя. Состав органических веществ в концентрате определялся в Институте катализа СО РАН (Новосибирск) с использованием прибора Agilent 7000B GC/MS и имеющегося в этом институте банка данных органических веществ и стандартных образцов.

Гидрогеологические условия выхода двух исследуемых источников различны. Источник Хонгор-Уула разгружается в пределах Безымянской свиты, сложенной гнейсами, плагиогнейсами и кристаллическими сланцами. Область питания источника включает в себя участок тиссинских базальтов плато, которые, по нашему мнению, и являются источником железа в водах. Миграция насыщенных железом трещинно-жильных вод от базальтового тела происходит по разлому северо-восточного простирания, который в месте выхода источника пересекает Ингасун-Зубкогонский разлом субширотного простирания. Марактинский источник приурочен к Удинской свите кислых эффузивов, которые частично перекрывают гранитойды Витимканского комплекса. В области питания источника присутствуют участки вольфрамовой и молибденовой минерализации, а также выявлены флюоритовое и медное рудопроявления. Именно присутствие рудной минерализации в обдасти питания Марактинского минерального источника обуславливает повышенное содержание железа. Миграция вод происходит по Марактинскому разлому субмеридианального простирания.

Основным процессом, определяющим химический состав железистых вод, является окисление сульфидных минералов, в первую очередь пирита  $FeS_2$ , которое приводит к появлению в растворе сульфат-ионов:

 $FeS_2 + 3,5O_2 + H_2O = Fe^{2+} + 2H^+ + 2SO_4^{2-}$ 

Повышенное содержание сульфат-иона в водах исследуемых источников (до 55 мг/л в источнике Хонгор-Уула и до 500 мг/л в Марактинском) указывает на протекание подобных химических реакций. Окисление, вероятно, происходит с участием бактериальных процессов, что подтверждается облегченным изотопным составом сульфатной серы. Известно, что бактерии включают в свой метаболизм более легкие изотопы. На выходах источника Хонгор-Уула изотопный состав серы по  $\delta^{34}$ S варьирует от -3,6 до -0,3 ‰. В сульфидах вмещающих пород и кварцевых жил золоторудных месторождений  $\delta^{34}$ S изменяется в диапазоне от -1,18 до +1,10 ‰ (Замана, 2013).





В составе свободных газов обоих источников значительно преобладает азот (табл. 1). Присутствие азота и аргона в составе газов говорит о том, что оба источника питаются трещинно-жильными водами, и их химический состав в значительной степени определяется взаимодействием вод с вмещающими породами.

В результате взаимодействия воды с породами происходит насыщение растворов различными микрокомпонентами. По сравнению с байкальской водой, в водах источников Хонгор-Уула и Марактинский повышены содержания ряда микроэлементов, в том числе некоторых тяжелых металлов (табл. 2).

Таблица 1. Состав свободных газов в минеральных источниках железистого типа, %.

Минеральный источник	He	$H_2$	CO <sub>2</sub>	C	<b>)</b> <sub>2</sub>	$N_2$
Хонгор-Уула	6,06E-03	1,70E-04	1,62	0,01		97,49
Марактинский	1,61E-02	2,31E-04	7,22	0,02		91,79
		-	-			
Минеральный источник	Ar	CH <sub>4</sub>	$\sum C_2 H_6 - C_6 H_{14}$		$\sum C_2$	$H_4 - C_4 H_8$
Хонгор-Уула	2,51	0,003	1,20E-05		5	,75E-06
Марактинский	8,21	0,002	1,67E-05		9	,68E-06

Таблица 2. Отношения содержаний микроэлементов в водах железистых минеральных источников к их содержанию в воде оз. Байкал.

Вода источник / вода оз. Байкал	Be	Si	S	Mn	Fe
Хонгор-Уула / вода оз. Байкал	38	16	6	$5 \cdot 10^{3}$	150
Марактинский / вода оз. Байкал	$8,1.10^{3}$	23	101	$6,2.10^{4}$	$2,1.10^{5}$
Вода источника / вода оз. Байкал	Со	Zn	Ga	Ge	Ag
Вода источника / вода оз. Байкал Хонгор-Уула / вода оз. Байкал	<b>Co</b> 11	<b>Zn</b> 3	<b>Ga</b> 20	Ge 6	<b>Ag</b> 125

Воды железистых минеральных источников также обогащены редкоземельными элементами. На рисунке приведено распределение РЗЭ в водах исследуемых источников, нормированное по североамериканскому сланцу (NASC). За счет распространения рудной минерализации в области питания Марактинского минерального источника, содержание РЗЭ существенно превышает содержание этих элементов в воде Источника Хонгор-Уула.

В экстрактах проб воды двух минеральных источников было сделано 84 определения органических соединений, которые нами объединены в 8 групп (табл. 3).

Углеводороды в водах исследуемых источников в основном представлены алифатическими соединениями. Основной формой миграции органических веществ в железистых минеральных водах являются простые эфиры. Эти соединения хорошо растворимы в воде даже при низких температурах. Эфиры также преобладают в составе углеводородов холодных углекислых и азотных термальных источников (Украинцев, Плюснин, 2020). Установлены относительно высокие содержания спиртов, которые представлены веществами с различной молекулярной массой. Предельные углеводороды представлены тетрадеканом, гексадеканом и их изомерами с длиной цепочек в 14 и 16 атомов углерода соответственно. Органические кислоты и амиды обнаружены в составе





воды источника Хонгор-Уула. Вероятно, эти соединения образуются вблизи поверхности при взаимодействии органических веществ с кислородом воздуха. В экстрактах вод обоих источников присутствует некоторое количество неидентифицированных органических веществ.



Рисунок. Распределение РЗЭ в водах минеральных источников железистого типа.

Таблица 3. Состав углеводородов, обнаруженных в водах минеральных источников железистого типа, %.

Минеральный источник	Эфиры	Сложные эфиры	Спирты	Алканы	
Хонгор-Уула	76,11	2,63	11,44	3,05	
Марактинский	75	2,99	14,1	0,68	

Минеральный источник	Органич. кислоты	Амиды	Эфирные масла	Не опред. вещества	
Хонгор-Уула	1,3	0,47	3,62	1,37	
Марактинский	0	0	0	7,21	

Минеральные источники Хонгор-Уула и Марактинский питаются трещинножильными водами, и основным фактором, определяющим их гидрохимический режим, является взаимодействие воды с вмещающими породами.

Исследование проведено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту АААА-A21-121011890033-1 «Геоэкологические риски и экстремальные природные явления Сибири и Дальнего Востока». Работы выполнены с использованием оборудования ЦКП «Геоспектр» ГИН СО РАН (Улан-Удэ).

## Литература:

Борисенко И.М., Замана Л.В. Минеральные воды Бурятской АССР. Улан-Удэ: Бурят. кн. издво. 1978. 162 с.

Замана Л.В. Гидрохимия минерального источника Улан-Булак Урулюнгуевский (Юго-Восточное Забайкалье) // География и природные ресурсы. 2013. №4. С. 115–120.

Украинцев А.В., Плюснин А.М. Алифатические углеводороды углекислых минеральных и азотных термальных вод Западного Забайкалья // Материалы IV Всероссийской научной конференции с международным участием имени профессора С.Л. Шварцева «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». Улан-Удэ: Изд-во во БНЦ СО РАН. 2020. С.179–183.





Ходина В.А. Некоторые вопросы формирования и охраны железистых вод // Записки Горного института. 1980. Том 80. С. 71–73.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОГО ЛЬДА (СНЕГА)

## Федосеева В.И.

Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск, Россия Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова, г. Якутск, Россия, vifgoreva@gmail.com

Снег является природной средой, депонирующей выпадения загрязняющих веществ из атмосферы в течение всего холодного периода. Загрязнители могут быть растворимыми веществами и пылевыми частицами разной дисперсности. Обе формы загрязнителей могут поступать с талыми водами в природные воды как поверхностные, так и подземные. Состояние веществ в снежной толще зависит от термодинамических условий, природы загрязнителей и обусловливает в последующем степень их негативного влияния на природные воды и почвы.

Взаимодействие веществ в отложенной снежной толще с частицами снега (дисперсного льда) возможно благодаря наличию на их поверхности квазижидкой пленки, существующей в определенном интервале температур ниже температуры плавления льда в объеме. В настоящее время благодаря исследованиям дисперсного льда методом ЯМР хорошо известно, что вода в пределах этой пленки должна обладать растворяющими свойствами. При физико-химических исследованиях сорбции некоторых веществ из растворов в гидрофобном растворителе (толуол, гексан) это свойство получило экспериментальное подтверждение (Федосеева, 2003), так как в наибольшей степени сорбировались вещества с более высоким коэффициентом распределения между водой и растворителем. При концентрации выше некоторой критической сорбция резко возрастала, происходило образование объемного водного раствора вещества за счет подплавления твердой фазы льда, граничащей с квазижидкой пленкой.

В водных природных средах сосуществование льда возможно лишь с водными растворами, которые согласно фазовой диаграмме «соль-вода» содержат при данной температуре какое-то количество солей. В проведенных нами сорбционных экспериментах в системе лед-раствор КСl электролит обусловливал параметры квазижидкого слоя. На этом фоне рассматривалось поведение добавляемых в раствор молибдат-анионов MoO4<sup>2-</sup> (Федосеева, Федосеев, 2010), стабильных в широком интервале значений pH.

Следует отметить, что во всех сорбционных экспериментах в качестве сорбента (дисперного льда) использовался свежевыпавший снег, собранный за городом с наветренной стороны и выдержанный не менее месяца в условиях подземной лаборатории Института мерзлотоведения при температуре минус 3-4 °C. Результаты экспериментов с молибдат-анионами подтвердили наличие переходного слоя между также водным раствором и твердой фазой льда. Возрастание сорбции ионов молибдена с ростом температуры и увеличением значения pH было обусловлено утолщением квазижидкой пленки, связанным в последнем случае с влиянием на структуру воды ионов гидроксила (OH<sup>-</sup>). Добавление в систему ионов магния (Mg<sup>2+</sup>), сильно взаимодействующих с водой, также приводило к возрастанию сорбции молибдат-анионов (Федосеева и др., 2015).

Влияние на сорбцию ионов молибдена добавляемого в систему этанола (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) носило иной характер, несмотря на структурирующее влияние на воду гидроксильных групп. При увеличении концентрации этанола сорбция ионов молибдена уменьшалась (Федосеева и др., 2018). Наблюдаемая в экспериментах агрегация частиц дисперсного льда привела к заключению, что при повышенных концентрациях молекулы этанола





адсорбируются на поверхности частиц, обращаясь гидрофобными этильными группами кнаружи. Это, по-видимому, препятствует миграции молибдат-анионов в квазижидкую пленку и способствует агрегации частиц.

Из-за аналитических сложностей сорбционное поведение этанола не изучалось. Однако, исследовалась сорбция карбоновых кислот, концентрацию которых можно легко определять титрованием щелочью. На примере уксусной (СН3СООН) и монохлоруксусной (CH<sub>2</sub>ClCOOH) кислот можно видеть, что на изотермах сорбции (рис. 1, 2) выделяются участки I, II и III. При малых концентрациях (I) кислоты сорбируются переходной пленкой. По достижении критической концентрации на кривой начинается быстрый рост сорбции (II). Возможно, это связано, подобно сорбции из органического растворителя, с подплавлением твердой фазы льда, граничащей с переходной пленкой. Однако, в этом интервале концентраций можно предполагать и совокупно протекающую на поверхности частиц льда адсорбцию молекул кислоты с обращением гидрофобной частью кнаружи, как в присутствии этанола. Гидрофобизованная поверхность частиц дисперсного льда будет препятствовать миграции в квазижидкую пленку титруемых ионов гидроксония. Процесс сорбции, в целом, завершается на участке изотермы III. Из рис. 1 и 2 видно, что предельные значения сорбции для уксусной и монохлоруксусной кислот составляют (1,3-1,4)·10<sup>-6</sup> и (1,5-1,6)·10<sup>-6</sup> моль/г. При этом разграничить вклад подплавления и адсорбции на поверхности частиц пока затруднительно. Отметим, что переход более слабой уксусной кислоты (рК<sub>а</sub> 4,75) из раствора в квазижидкую пленку осуществляется при более низких концентрациях, чем монохлорксусной (рКа 2,86), в радикале которой имеется атом хлора.







Кроме названных в сорбционных экспериментах использовались муравьиная (HCOOH, pK<sub>a</sub> 3,75), трихлоруксусная (CCl<sub>3</sub>COOH, pK<sub>a</sub> 0,70) и орто-бромбензойная (o-Br-C<sub>6</sub>H4-COOH, pK<sub>a</sub> 2,85) кислоты. Изотермы их сорбции по форме аналогичны показанным выше. По сравнению с уксусной и монохлоруксусной предельное значение сорбции для муравьиной кислоты того же порядка (1,5·10<sup>-6</sup> моль/г), для трихлоруксусной более чем в два раза превышающее ((3,6–3,7)·10<sup>-6</sup> моль/г), для орто-бромбензойной практически в два раза ниже и составляет (7,5–7,6)·10<sup>-7</sup> моль/г. Последнее может быть обусловлено иным ориентированием молекул орто-бромбензойной кислоты в адсорбционном слое (из-за природы углеводородного радикала). В случае трихлоруксусной кислоты, по-видимому, значимой причиной может быть более высокая среди всех кислотность.

Провести однозначную интерпретацию совокупности полученных данных в настоящее время не представляется возможным, так как результат может быть обусловлен многими факторами. Для выявления характера влияния каждого из них пока недостаточно





имеющихся справочных и литературных данных фундаментального плана. Постановка самостоятельных экспериментов для их получения безусловно выходит за рамки наших задач.

В первом приближении можно лишь отметить, что переходный слой на границе раздела льда и водного раствора, определенно, существует. Молекулы органических веществ с полярными группами могут адсорбироваться на поверхности частиц льда, затрудняя миграцию других веществ и ионов в квазижидкую пленку. Большое влияние на сорбцию оказывает, по-видимому, кислотность исследованных соединений, так как некоторые параметры сорбционных кривых оказываются закономерно связанными с показателями кислотности.

#### Литература:

Федосеева В. И. Физико-химические закономерности миграции элементов в мерзлых грунтах и снеге. Якутск: ИМЗ СО РАН, 2003. 138 с.

Федосеева В. И., Федосеев Н. Ф. Сорбция молибдат-анионов квазижидкой пленкой поверхности льда // Коллоидн. журн. 2010. Т. 72. № 4. С. 574–576.

Федосеева В. И., Федосеев Н. Ф., Бурнашева М. П. Влияние структурирующих воду ионов магния на состояние жидкоподобной пленки льда // Коллоидн. журн. 2015. Т. 77. № 6. С. 812–814.

Федосеева В. И., Федосеев Н. Ф., Бурнашева М. П. Влияние сопутствующих компонентов на сорбцию молибдат-анионов из водных растворов поверхностью дисперсного льда // Криосфера Земли. 2018. Т. 22. № 1. С. 27–31.

# ГРАНАТ-ПИРОКСЕНОВЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС В КОНТРАСТНЫХ ПОРОДАХ ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

## Федькин В.В.

# Институт экспериментальной минералогии им. ак. Д.С.Коржинского, г. Черноголовка, Россия, vfedkin@iem.ac.ru

Контрастные серии пород практически всегда присутствуют в эклогитглаукофансланцевых (ЭГС) комплексах. Они отражают сложную историю развития метаморфических процессов, их периодичность и незавершенность. Как правило, это эклогитовые тела, будины, прослои и линзы, включенные в метаосадочную или гранитоидную толщу вмещающих пород с разным уровнем метаморфизма. Будины и крупные эклогитовые тела традиционно рассматриваются в качестве продукта тектонического меланжа, в то время как их прослои и линзы в переслаивающейся вмещающей серии пород считаются когерентными образованиями с более низкой степенью метаморфизма и диафтореза. Причины образования и условия совместного нахождения контрастных серий пород пока до конца не выяснены и вызывают активные дискуссии. Существуют две точки зрения для объяснения данного явления: модель когерентного формирования слоистых единиц (СU-модель) (Liu et al., 2001; Hacker et al., 2010) и модель тектонического меланжа (ТМ-модель) (Meyer et al., 2014). Методы минералогической термобарометрии позволяют оценить значимость этих концепций при формировании данных структур и оценить значение и роль гранат-пироксенового парагенезиса в этом процессе.

Задача решается на основе Grt-Cpx-Pl-Qtz равновесия – главного информационного источника условий образования эклогитовых пород. В работе использована традиционная методика петрологических исследований метаморфических комплексов. Образцы разной контрастности из эклогитовых и вмещающих пород изучены на микрозонде: (1) состав и зональность основных породообразующих минералов – Grt, Cpx, Pl, (2) РТ условия



образования контрастных пород, (3) РТ тренды их эволюции. В расчетах использовались Grt-Cpx геотермометр Пауэлла (Powell, 1985) и усовершенствованный Ab-Jd-Qz геобарометр А.Л. Перчука (Перчук, 1992).

Для исследования были выбраны наиболее хорошо изученные комплексы базитовых коровых эклогитов близкие по существу своего происхождения, но различающиеся по условиям формирования. Это – Максютовский эклогит-глаукофансланцевый комплекс на Южном Урале и Атбашинский комплекс на Южном Тянь-Шане. Оба комплекса входят в систему внутриконтинентального Урало-Монгольского герцинского складчатого пояса, имеют близкий температурный диапазон своего образования, но различаются по уровню глубинности: более глубинный, в области устойчивости алмаза и коэсита при P=3,0-3,2 ГПа, Максютовский комплекс, и менее глубинный, в области стабильности парагенезиса Ab-Jd-Qtz в интервале P=1,2–1,9 ГПа – Атбашинский террейн. В таких зонах сочленения крупных структурно-тектоническх элеменирв земной коры обычно создается обстановка постоянной тектонической активности и меняющегося режима метаморфизма – условия весьма благоприятные для образования контрастных серий пород.

В Максютовском комплексе максимальные параметры метаморфизма определяются наличием в его составе пород с участием UHP минеральных ассоциаций: алмаза, коэсита и др.: Т=650–780 °С и Р=2,7–3,2 ГПа (Chesnokov, Popov, 1965; Dobretsov et al., 1996; Leech, Ernst, 1998; Bostick et al., 2003). Проведенные нами исследования подтвердили топовые параметры метаморфизма на ранней стадии развития комплекса: проградный этап – 800→900 °С, ретроградный – 910→730 °С – весьма высокие параметры и достаточно близкие по температурным интервалам. Ранее на этом участке были описаны микровключения алмаза в гранате, графитовые кубоиды по алмазу и кварцевые псевдоморфозы по коэситу, что позволяет оценить давление их образования в 3,2–3,5 ГПа. Такие параметры могли сохраниться только в крупных блоках титановых эклогитов (типа месторождения Шубино и не только), которые были выдвинуты на поверхность в результате тектонического меланжа.

Метаморфическая история изрядно потрепала Уральские эклогиты. Явления проградного и ретроградного метаморфизма в Максютовском комплексе неоднократно повторяются, а РТ тренды, построенные по составам Grt-Cpx парагенезиса, образуют сопряженные пары, характеризующие режимы отдельных этапов (циклов) развития комплекса. По крайней мере, четыре таких цикла зафиксированы по данным микрозондовых исследований Grt-Cpx ассоциации комплекса (Fedkin, 2020). Характерно, что РТ интервалы сопряженных проградных и ретроградных трендов совпадают, а временной интервал между ними практически отсутствует. Это говорит о том, что этапы проградного и ретроградного метаморфизма следовали один за другим практически одновременно, что доказывает их принадлежность к единой ступени развития комплекса. Тем не менее, каждый последующий цикл эволюции комплекса имеет определенную привязку по времени и фиксируется новообразованием породообразующих фаз и/или сменой их состава.

Гранат в эклогитовых породах – самый информативный и чувствительный минерал для оценки РТ параметров метаморфизма. В Максютовском комплексе он имеет разнонаправленную, подчас инверсионную зональность в пределах X<sub>Prp</sub>=0,15–0,65. Состав клинопироксена меняется неохотно и незначительно: X<sub>Jd</sub> ~ 0,22–0,40, плагиоклаз в процессе эволюции комплекса, как правило, меняется только в одну сторону – в сторону его альбитизации. Поэтому, основная информация об образовании контрастных серий пород была получена благодаря удивительным свойствам граната. Так в образцах максимального уровня метаморфизма, из месторождения титановых эклогитов Шубино обнаружены зерна граната с инверсионной зональностью. В центральной части кристалла зафиксированы РТ параметры регрессивной стадии метаморфизма: 695 °C/1.6GPa→615 °C/1.4GPa, а в





наросшей новообразованной кайме наблюдается прогрессивный тренд следующего 3го цикла: 630 °C/1.44GPa→660 °C/1.46GPa.

В крупных эклогитовых блоках и будинах иногда сохраняются следы двухступенчатой проградной кристаллизации граната, сохранившейся в процессе тектонического меланжа и последующего когерентного развития породы. Внутренняя округлая и трещиноватая часть таких зерен, как правило, сохраняет следы начального проградного метаморфизма при 570-750°С. Затем ретроградные процессы могли остановить или замедлить дальнейший рост параметров. Под их воздействием происходит замещение центральной части зерна граната вторичными минералами, а затем образование внешней высокотемпературной каймы при максимальных параметрах заключительного этапа T=690–790 °C и P=1,5 ГПа.

В эклогитовых прослоях или линзах во вмещающих Grt-Cpx-Gln-Mu-Qz сланцах гранат имеет разнонаправленную зональность. В центральной части эклогитового прослоя в крупных разрушенных кристаллах сохраняется прогрессивная зональность начального этапа эклогитообразования (620–680 °C). По мере продвижения к контакту с вмещающей породой зональность граната меняется на обратную и показывает регрессивный тренд 770–675–610 °C. Эта тенденция на границе с матрицей резко усиливается: 744→673, 691→547 °C, фиксируя регрессивное влияние вмещающего комплекса. В отдельных зернах можно наблюдать инверсионную зональность граната, что говорит о цикличности процесса формирования породы на когерентном этапе в квазиравновесных условиях. В самом вмещающем комплексе на заключительных стадиях когерентного развития часто образуются мелкие идиоморфные кристаллы граната и пироксена с относительно низкими параметрами состава, которые фиксируют снижение температур до T=550→490 °C. Плагиоклаз на этом этапе сохраняется с трудом и имеет уже переработанный, почти альбитовый состав.

Итак, образование контрастных серий пород в Максютовском ЭГС комплексе происходило как в результате тектонического меланжа, так и в процессе его когерентного развития. При этом будины и мелкие тела эклогитов, возникшие на стадии тектонического меланжа, на следующих этапах эволюции вовлекаются в процессы совместного развития всего комплекса, но сохраняют в составах сосуществующих фаз информацию о параметрах предыдущих этапов развития комплекса. Создается впечатление, что тектонический и когерентный этапы формирования эклогитовых пород являются единым продолжающимся процессом в истории развития эклогит-глаукофансланцевых комплексов.

Атбашинском комплексе образование контрастных B ЭГС серий пород Максютовского террейна. принципиально отличается ОТ Недавно этот вопрос рассматривался в системе высокобарного метаофиолитового пояса «Китайский западный Тянь-Шань» (Lű, Bucher, 2018). Обсуждались обе концепции формирования таких серий, но обе пока остаются спорными. Дело в том, что пестрый состав вмещающих пород комплекса не имеет четких доказательств условий высокого (НР) давления. Максимальное давление образования пород матрицы не превышает 5-7 кбар, в то время как эклогитовые и эклогито-подобные (Grt-Cpx, Grt-Cpx-Gln) породы образовались при более высоких параметрах: Р до 14-15 кбар (в отдельных образцах до 17-19 кбар) в интервале Т=350-650 °C.

Эклогиты среди пород комплекса имеют подчиненное значение (Добрецов, Соболев, 1977; Котова, 1989). С одной стороны, они имеют четко обособленные независимые очертания, образуют отдельные блоки и формы в виде будин, прослоев и линз. С другой стороны, они вовлечены в складчатые структуры более позднего формирования, и степень их метаморфизма снижается от центральных частей эклогитовых включений к контактам вмещающего комплекса. Петрографические взаимоотношения породообразующих минералов демонстрируют постоянные реакционные взаимоотношения НР минералов с вновь образующимися низкотемпературными ассоциациями. Массовые определения





параметров образования контрастных серий пород Атбашинского комплекса показывают одноактную историю их формирования в отличие от Максютовского комплекса, где зафиксировано четыре этапа эволюционного развития. В центральных участках крупных эклогитовых будин и отдельных изолированных телах прогрессивная зональность граната (X<sub>Prp</sub>=0,11–0,53) и омфацитовый состав пироксена (X<sub>Jd</sub>=0,4–0,6) фиксируют проградные P-T тренды метаморфизма с параметрами до T=650–700 °C и P=14–15 кбар. Эти условия возникли на ранней стадии формирования комплекса и сохранились в телах эклогитов в результате тектонического меланжа. Контактирующие с ними исходные (?) породы – Grt-Am гнейсы и сланцы сохранили следы проградного метаморфизма будин, в начале эклогитового PT тренда при достаточно низких температурах – до T=300–550 °C и P=8–10 кбар.

По мере удаления от центральной части будины в Grt-Cpx ассоциации еще сохраняется проградная тенденция при достаточно высоком давлении: от 385 °C/11,0 кб до 600 °C/13,5 кб., но уже заметно его некоторое снижение в область более низких параметров. При переходе к вмещающей кварцит-сланцевой толще намечается смена направления РТ тренда метаморфизма по часовой стрелке ("clock-wise"), что означает переход к когерентному этапу развития комплекса. Эта тенденция распространяется на более широкий состав вмещающих пород, в которых сохраняются достаточно высокие параметры Grt-Cpx равновесия и прогрессивная направленность его тренда.

Когерентная стадия развития комплекса характеризуется заметным снижением давления до 5-6 кбар и существенным разворотом РТ трендов минеральных ассоциаций по часовой стрелке. Одновременно в Grt-Gln-Chl сланцевой толще на регрессивной стадии происходит смена проградных РТ трендов на ретроградные, исчезновение из разреза эклогитов и Grt-Cpx гнейсов, формирование разнонаправленной зональности минералов. На заключительной стадии когерентного формирования Атбашинского комплекса в условиях низкобарного метаморфизма прогрессивная зональность породообразующих фаз (Grt, Cpx и др.) меняется на обратную, фиксируя начало ретроградного этапа развития. Максимальные параметры метаморфизма на этой стадии не превышают P=1,8-5,0 кбар и T=450-600 °C. В кристаллических сланцах вмещающего комплекса образуется пироксен второй генерации с минимальной долей жадеитового компонента (X<sub>Jd</sub>=0,03-0,08). Такой его состав в равновесии с гранатом (Х<sub>Ргр</sub>=0,05-0,21) показывает параметры, принципиально отличные от НР условий образования эклогитовых будин. На последних стадиях формирования комплекса эклогитовые включения, прослои и будины включаются в состав глаукофансланцевой толщи и в процессе их совместного когерентного развития участвуют в едином процессе заключительного этапа развития террейна.

Таким образом, методы минералогической термобарометрии и полученные данные поддерживают идею формирования контрастных серий пород эклогитглаукофансланцевых комплексов в результате тектонического меланжа (эклогитовые тела, блоки, будины) и когерентных процессов образования вмещающей толщи. Условия образования контрастных серий принципиально различаются по уровню и характеру метаморфизма, а также по составу и зональности породообразующих минералов. Для будин, блоков и включений эклогитов и других UHP пород характерен на порядок более высокий уровень проградного метаморфизма, чем для пород вмещающего комплекса, а также прогрессивная зональность породообразующих минералов с максимальными параметрами их реперных составов: Х<sub>Ргр</sub>, - для граната, Х<sub>Jd</sub> – для пироксена, Х<sub>An</sub> – для плагиоклаза. В гнейсосланцевой толще вмещающего комплекса отмечается смена направления РТ трендов развития пород в переходной зоне с проградного на ретроградный с заметным понижением его уровня, инверсионная и регрессивная зональность минералов с широким разбросом параметров их состава, активный щелочной метасоматоз и диафторез на заключительном этапе развития комплекса. Однако не стоит переоценивать значение этих различий, поскольку в процессе развития комплекса в силу вовлечения ранее





образованных HP/UHP пород в последующие метаморфические события, они стираются и становятся менее заметными и эффективными.

Финансирование: госзадание FMUF-2022-0004, Рег. № 1021051302305-5-1.5.2; 1.5.4; грант РФФИ 05-05-64561; Программа Фулбрайт Института Международного образования, гранты 2011 и 2015 гг.

#### Литература:

Добрецов Н.Л., Соболев Н.В. Глаукофансланцевые пояса. // Метаморфические комплексы Азии. Н: Наука, 1977, с. 283–288.

Котова Л.С. Петрохимическая эволюция эклогит- глаукофансланцевого комплекса хребта Атбаши (Южный Тянь-Шань). // Геохимия магматических и метаморфических образований Тянь-Шаня. Фрунзе: Илим, 1989, с. 110–127.

Перчук А.Л. Новый вариант омфацит-альбит-кварцевого геобарометра с учетом структурных состояний омфацита и альбита // Докл. РАН СССР, 1992, т. 324, № 6, с. 1286–1289.

Bostick, B., et al. Positive identification of microdiamond from the Maksyutov Complex, south Urals, Russia. // American Mineralogist 2003, v. 88, p. 1709–1717.

Chesnokov B. V. and Popov V. A. Increasing Volume of Quartz Grains in the Eclogites of Southern Urals. // Dokl. Akad. Nauk SSSR 1965, V. 162 (4), p. 909–910.

Dobretsov N. L., Shatsky V. S., Coleman R. G., Lennykh V. I., Valizer P. M., Liou J. G., Zhang R. and Beane R. J. // International Geology Review, 1996, v. 38, p. 136–160.

Fedkin, V.V. Four Stages of the Thermal Evolution of Eclogites from the Maksyutov Complex (South Urals). // Russian Geology and Geophysics, 2020, т. 61, с. 543–558.

Hacker, B.R., Andersen, T.B., Johnston, S., Kylander-Clark, A.R.C. Peterman, E.M., Walsh, E.O., Young, D. High-temperature deformation during continental-margin subduction & exhumation: the ultrahigh-pressure Western Gneiss Region of Norway // Tectonophysics, 2010, v. 480, p. 149–171.

Leech M. L. and Ernst W. G. Graphite Pseudomorphs After Diamond? A Carbon Isotope and Spectroscopic Study of Graphite Cuboids from the Maksyutov Complex, South Ural Mountains, Russia. // Geochim. Cosmochim. Acta 1998, 62, 2143–2154.

Liu, F., Xu, Z., Yang, J., Maruyama, S., Liou, J.G., Katayama, I., Masago, H. Mineral inclusions of zircon and UHP metamorphic evidence from paragenesis and orthogneiss of pre-pilot drillhole CCSD-PP2 in north Jiangsu Province, China. // Chin. Sci. Bull., 2001, v. 46, p. 1038–1042.

Lű Z., Bucher K. The coherent ultrahigh-pressure terrane of the Tianshan meta-ophiolite belt, NW China. // Lithos 2018, 314-315: 260–273.

Powell, R. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geo- barometer calibration: the garnet-clinopyroxene Geothermometer revisited // J. Metamorph. Geol. 1985, 3, 231–243

## НОВООБРАЗОВАННЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ В ЗОНЕ ТЕХНОГЕНЕЗА И ИХ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

## Филенко Р.А.<sup>1</sup>, Юргенсон Г.А.<sup>1</sup>, Смирнова О.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия, filrom@yandex.ru <sup>2</sup>Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия, olga\_smirnova\_49@mail.ru

Форма нахождения химических элементов является важнейшей характеристикой поведения элементов и важным показателем геохимического состояния природных и техногенных систем. Проблема современного минералообразования, связанного с геотехногенными процессами, протекающими в техногенных массивах, сложенных продуктами функционирования горнодобывающих предприятий, является актуальной как закономерностей миграции с позиций познания химических элементов И минералообразования, так и геотехногенного рудообразования и форм нахождения полезных компонентов в геотехногенных рудах. Важной прикладной задачей изучения форм миграции и концентрирования химических элементов является и экологическая





оценка состояния окружающей природной среды. В этой связи изучение комплексных природно-техногенных геохимических барьеров является одной из первостепенных задач.

В ходе многолетних минералого-геохимических исследований ландшафтов горнорудных территорий Забайкалья нами выявлены многочисленные проявления современного минералообразования в различных геохимических обстановках и средах. Самым распространённым классом новообразованных минералов являются разнообразные сульфаты. Одними же из самых редких соединений являются фторсодержащие минералы. Это обусловлено с одной стороны слабой минералогенностью фтора, а с другой его количественным нахождением и мобильностью в геотехногенном ландшафте.

Первым носителем фтора, который был нами обнаружен, является ортосиликатфторид кальция и алюминия (CaAlF(SiO4)). В аллювии ручья Модонкуль (бассейн р. Селенга) во время экспедиционных работ в районе Джидинского вольфрам-молибденового комбината были найдены гальки, покрытые корками минеральных новообразований белого и кремового цвета. Отмечалось, что гальки, покрытые современными минеральными образованиями, находятся лишь в местах заглубления дна ручья выше естественных перекатов, на механических геохимических барьерах, где скорость течения воды резко замедляется, причем корки покрывают преимущественно части галек, ориентированных вверх по течению ручья Модонкуль. Всестороннее минералого-геохимическое изучение этих новообразований показало, что вещество рентгеноаморфно, тем не менее, в области 20 18.5–50° отчетливо проявляются пики, характеризующие водный ортосиликат-фторид кальция и алюминия (CaAlF(SiO4)) моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a_0 = 6.9149$ Å,  $b_0 = 8.5064$ Å,  $c_0 = 6.4384$ Å.  $\alpha$  90.000°,  $\beta$  114.684°,  $\gamma$  90.000°. Наличие воды подтверждено ИК-спектроскопией и данными термического анализа. Среднее содержание фтора по данным микрозондового анализа – 8,97 % (Юргенсон и др. 2008).

Следующим обнаруженным нами фторсодержащим новообразованным минералом, стал высоководный фтористый сульфат магния и алюминия MgAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F×18H<sub>2</sub>O уилкоксит (вилкоксит). Он был случайно встречен в виде корок и натеков белесокоричневого материала мощностью 3-5 мм между бревнами эстакады около заброшенной обогатительной фабрики Бом-Горхонского вольфрамового месторождения (Забайкальский край). Здесь над крепью из лиственничных бревен находится небольшой навес (карниз), который препятствует прямому попаданию атмосферных осадков на минеральные новообразования. Подобные условия локализации уилкоксита описаны на месторождении Рико в штате Колорадо (США) (Williams, Cesbron, 1983). Корки новообразованных минералов наблюдаются как на отслаивающейся древесной коре, так и на мелкоземном субстрате, состоящем из смеси материала хвостохранилища обогатительной фабрики и рыхлых вскрышных пород между стыками бревен. В России публикаций по уилкокситу из других месторождений авторами неизвестно, поэтому Бом-Горхонская находка является второй в стране. При изучении порошковых препаратов новообразованных минералов с эстакады на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430VP (CarlZeiss, Германия) в ГИН СО РАН кроме агрегатов таблитчатых кристаллов уилкоксита диагностированы также калиевые квасцы в виде сростков и мелких октаэдрических кристалликов, галотрихит в виде спутано-волокнистых тонкоигольчатых желтоватых кристаллов (Смирнова и др., 2013). Рентгеноструктурный анализ этих же проб, взятых в разные годы исследования проводился на аппарате ДРОН-3.0 в аналитическом центре ИЗК СО РАН (аналитик 3.Ф. Ущаповская) и также показал, что основная фаза в них представлена уилкокситом с примесью ростита и следами старкеита. Параметры элементарной ячейки уилкоксита: a=14.9(1) Å; b=6.66(1) Å; c=6.75(6)Å;  $\alpha$ =117.37(28)°;  $\beta$ =100.23(37)°;  $\gamma$ =80.05(34)°; V=582(4)Å<sup>3</sup>. Среднее содержание фтора по данным микрозондового анализа оставило 6,37 %, что выше расчетного почти в два раза.

Самым же редким фторсодержащим минералом, обнаруженным нами, стал водный алюмофторид – розенбергит (AlF<sub>3</sub>×3H<sub>2</sub>O). Минерал находится в виде белых или бежевых





сфероподобных выделений размером до 3 мм и тонких корок (около 1 мм). В воде не растворяются в отличие от большинства найденных здесь же сульфатов в составе сульфатных кор. Розенбергит был определен рентгеноструктурным анализом в аналитическом центре ИЗК СО РАН (аналитик Д.С. Суворова). Основные линии рентгенограммы розенбергита: 5.4701, 3.866, 3.3064, 2.4434, 2.0311, 1.7785, 1.7277. Параметры тетрагональной элементарной ячейки: a=7.721(1); c=3.649(1)Å; V=217.6(1)Å<sup>3</sup>. Это первая находка розенбергита в России и пятая в мире (Olmi et al., 1993). Минерал был найден на дневной поверхности в глинистом субстрате на участке сближенного расположения псевдофумарол над подземным горением пластов бурого угля Черновского месторождения на территории города Читы. Здесь наблюдается около 10 выходов на дневную поверхность горячих струй с температурой до 300 °C, из которых на окислительно-восстановительном барьере выпадает, главным образом, основная масса сульфатов алюминия и аммония, слагающих сульфатные коры. Образование их связано как с непосредственным осаждением соединений серы из газовых струй, так и с их воздействием на первичные вмещающие осадочные горные породы и последующего их сернокислотного разложения. Вероятно, в этих условиях фтор, источником которого являются слюды, перешел в активное миграционное состояние и на вышеописанном геохимическом барьере высадился в виде новообразованного розенбергита.

Таким образом, современное минералообразование в зоне геотехногенеза является наглядным индикатором, как миграции вещества, так и процессов самоочищения от ряда токсичных химических элементов различных компонентов окружающей природной среды.

#### Литература:

Смирнова О.К., Плюснин А.М., Хажеева З.И. Современное минералообразование в местах складирования отходов горнорудной промышленности // Отечественная геология. 2013. № 3. С. 104–111.

Юргенсон Г.А., Смирнова О.К., Меркулов Е.Б. Современное минералообразование в природно-техногенной системе Барун-Нарынского хранилища отходов обогатительного производства Джидинского вольфрамо-молибденового комбината // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды II Всероссийского симпозиума с международным участием и VIII Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана 24–27 ноября 2008 г. Чита, Россия. Чита: 2008. С. 138–143.

Olmi F., C. Sabelli, and R. Trosti-Ferroni (1993) Rosenbergite,  $AlF[F_{0.5}(H_2O)_{0.5}]_4 \cdot H_2O$ , a new mineral from the Cetine mine (Tuscany, Italy): description and crystal structure. Eur. J. Mineral., V 5, No 6. P. 1167–1174.

Williams S.A., Cesbron F.P. Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Cantron County, New Mexico // Mineralogical Magazine. 1983. V. 47. P. 37–40.

## ЭВОЛЮЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КАРБОНАТИТОВ УЧАСТКА ПЕТЯЙЯН-ВАРА (МАССИВ ВУОРИЯРВИ, КОЛЬСКИЙ РЕГИОН, СЗ РОССИИ)

#### Фомина Е.Н., Козлов Е.Н.

Геологический институт ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, Россия, fomina\_e.n@mail.ru

В фокусе нашего исследования оказался карбонатитовый массив Вуориярви – один из интрузивов девонской Кольской щелочной провинции, охватывающей обширную площадь на территории Мурманской области (СЗ России) и восточной Финляндии и включающей несколько десятков крупных щелочных комплексов (в т.ч. всемирно известные массивы Хибин, Ловозера и Ковдора), а также сотни даек и трубок взрыва. В пределах массива





Вуориярви среди типичного для щелочно-ультраосновных карбонатитовых комплексов набора силикатных пород (оливинитов, клинопироксенитов, фоидолитов, нефелиновых сиенитов) широко распространены разнообразные карбонатиты. Выделяют четыре карбонатитовых поля с различной рудной минерализацией: поле Тухта-Вара содержит богатые апатит-магнетитовые руды, Неске-Вара – богатые ниобиевые руды, Петяйян-Вара – редкоземельное оруденение, Нама-Вара – месторождение кварца (Афанасьев, 2011). Наше внимание привлекли карбонатиты поля Петяйян-Вара, богатые редкоземельными элементами (РЗЭ), содержание которых в отобранных технологических пробах составляло 10 мас. % суммы оксидов РЗЭ и даже более. Для данных пород были проведены детальные петрографо-минералогическое (в т.ч. микрозондовый и рамановский анализы с привлечением EBSD – дифракции обратно рассеянных электронов) и геохимическое (анализ петрогенных и редких элементов) исследования (Kozlov et al., 2018; Kozlov et al., 2020), выполнено термобарогеохимическое изучение флюидных включений в минеральных фазах (Prokopyev et al., 2020), определен изотопный состав радиогенных (Rb-Sr и Sm-Nd) и стабильных (С, О) элементов в валовых пробах пород (Fomina and Kozlov, 2021).

Сопоставление всего комплекса полученных результатов позволило создать согласованную модель накопления, рудоотложения и последующего разубоживания накопленных концентраций РЗЭ в карбонатитах Петяйян-Вары (рис.; арабские цифры, приведенные в скобках в тексте, соответствуют деталям, отмеченным теми же цифрами на основных минерала-концентратора рисунке). Было выявлено три РЗЭ. кристаллизовавшихся в породах в следующей последовательности: (1) бурбанкит –  $(Na,Ca)_3(Sr,Ba,Ce)_3(CO_3)_5;$  $CeSr(CO_3)_2(OH) \cdot H_2O;$ (2)анкилит-(Се) (3) гидроксилбастнезит-(Ce) – (Ce,La)CO<sub>3</sub>(OH). Отложение каждого из этих минералов соответствовало одной из трех стадий построенной модели.



Рисунок. Модель формирования карбонатитов участка Петяйян-Вара. Пояснения в тексте. Иллюстрация из работы (Fomina and Kozlov, 2021).

Установлено, что на *магматической стадии* (рис. а) карбонатитовый (1) расплав с изотопными характеристиками деплетированной мантии, обогащенный Ва-Sr-P3Э, был внедрен в силикатные породы массива Вуориярви, что привело к образованию первичных бурбанкитосодержащих магнезиокарбонатитов. (2) Контактное взаимодействие карбонатитового расплава с силикатными породами сформировало обогащенные титаном магнезио-, ферро и силикокарбонатиты с мантийным углеродом ( $\delta^{13}$ CPDB –4 ‰) и изотопно тяжелым кислородом ( $\delta_{18}$ Osmow +20 ‰). Эти породы захватили K, Na, Mg, CO<sub>2</sub> и P3Э (в основном тяжелые) из расплава и Si, Al, Fe, Ti и P из вмещающих пород. Перераспределение Ti, Nb и P коровым флюидом вызвало образование (3a) брукитовой, пирохлоровой и (3b) апатитовой (без P3Э) минерализации в обогащенных титаном карбонатитах и прилегающих первичных бурбанкитосодержащих магнезиокарбонатитах.





Bo время ранней постмагматической стадии (рис. б) первичные магнезиокарбонатиты (4) при Т°≥350 °С подвергались воздействию концентрированного карбонатитового флюида, богатого серой в сульфатной форме, который растворял бурбанкит, аккумулировал и последовательно переотлагал Ва, Sr и РЗЭ. В результате образовались (5) магнезиокарбонатиты, богатые баритом и (6) анкилитом, а также (7) гигантозернистые кальциокарбонатиты. Воздействие этого флюида на апатит (8) вызвало формирование его второй генерации, богатой РЗЭ, Sr и S. Во всех перечисленных породах Sm-Nd система оставалась закрытой с момента образования комплекса, что указывает на короткий промежуток времени между внедрением карбонатитовой магмы и ранними постмагматическими процессами.

Поздняя переработка карбонатитов (рис. в) произошла при Т°≥150 °С (т. е. до денудации комплекса) и была вызвана слабосоленым HCO<sub>3</sub>-Cl коровым флюидом. Воздействие этого флюида привело (9) к разложению апатита с отложением монацита, а также к растворению анкилита и кристаллизации из высвобожденных РЗЭ и Sr (10) гидроксилбастнезита и (11) стронцианита.

Результаты проведенного исследования позволили сделать следующие выводы:

Наиболее ранние карбонатиты участка Петяйян-Вара представлены магматогенными бурбанкитсодержащими магнезиокарбонатитами и приконтактовыми титанистыми карбонатитами магмато-метасоматического генезиса.

Внедрившийся в пределах участка магнезиокарбонатитовый расплав был продуктом деплетированного мантийного источника, не был контаминирован коровым веществом и характеризовался повышенными концентрациями РЗЭ, бария и стронция.

Первичные карбонатиты участка претерпели две стадии метасоматических преобразований:

Процессы первой стадии затронули практически все карбонатиты участка. Под их влиянием произошло перераспределение и рудоотложение РЗЭ с образованием баритовых и анкилитовых руд. Эти преобразования происходили непосредственно после карбонатитового магматизма в ходе наложенных на магматические карбонатиты метасоматических процессов, которые протекали при участии смеси мантийных и коровых флюидов.

В течение второй, менее масштабной переработки произошло разубоживание редкоземельных руд с образованием менее богатых РЗЭ бастнезитовых и стронцианитовых карбонатитов. Позднее гидротермальные разубоживание было вызвано воздействием коровых флюидов.

В целом флюидное воздействие на карбонатиты участка происходило в условиях постепенного снижения температуры (от 350 °C до 150 °C) и химической эволюции флюидов от высококонцентрированного сульфатного/карбонатного состава до низкоконцентрированного хлорид-гидрокарбонатного/хлоридного на стадиях рудоотложения и разубоживания соответственно.

Работа финансировалась РНФ, проект №19-77-10039-П.

#### Литература:

Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щёлочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Роза Ветров, 2011. 224 с.

Fomina E.N., Kozlov E.N. Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopic evidence for REEcarbonatite formation processes in Petyayan-Vara (Vuoriyarvi massif, NW Russia) // Lithos. 2021. Vol. 398–399. P. 106282. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106282

Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V. Ti-Nb Mineralization of Late Carbonatites and Role of Fluids in Its Formation: Petyayan-Vara Rare-Earth Carbonatites (Vuoriyarvi Massif, Russia) // Geosciences. 2018. Vol. 8, No. 8. P. 281. https://doi.org/10.3390/geosciences8080281





Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V., Bocharov V., Chernyavsky A., Huber M. The Petyayan-Vara Carbonatite-Hosted Rare Earth Deposit (Vuoriyarvi, NW Russia): Mineralogy and Geochemistry // Minerals. 2020. Vol. 10. No. 1. P. 73. https://doi.org/10.3390/min10010073

Prokopyev I., Kozlov E., Fomina E., Doroshkevich A., Dyomkin M. Mineralogy and Fluid Regime of Formation of the REE-Late-Stage Hydrothermal Mineralization of Petyayan-Vara Carbonatites (Vuoriyarvi, Kola Region, NW Russia) // Minerals. 2020. Vol. 10, No. 5. P. 405. https://doi.org/10.3390/min10050405

## ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗОТОПОВ СВИНЦА В МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВЫХ МАССИВАХ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ДЕФОРМАЦИОННЫМИ ПРОЦЕССАМИ

#### Хлестов В.В., Леснов Ф.П.

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия, vladkhl@mail.ru, lesnovfp@list.ru

Ранее нами в связи с проблемой "омоложения" U-Pb-датировок в цирконах отмечено (1), что потери радиогенного свинца происходят из-за того, что наложенные активные деформации «оживляют» диффузию свинца даже при низких температурах. Как известно, радиоизотопные датировки геологических событий возможны лишь потому, что для изотопных систем существуют, так называемые, «температуры закрытия», ниже которых диффузионное перераспределение изотопов и, в частности, исторжение дочерних радиогенных изотопов, кристаллохимически чуждых минералу-хозяину, полностью прекращается, сохраняя тем самым накопленные количества всех изотопов, по соотношению которых и осуществляются датировки. Известно также, что интенсивные деформации твердых тел обычно сопровождаются их фрагментацией на множественные зоны пластического течения и на располагающиеся среди них слабо деформированные или совсем недеформированные домены. Причем эффекты такого рода характерны, как в региональных масштабах, например, в форме сопряженности зон смятия и срединных массивов, так и в мезо- и микромасштабных объектах (2, 3). Весьма существенно и то, что в ходе пластических деформаций соответствующие зоны становятся локально «диффузионно прозрачными» из-за чрезвычайно активной динамики кристаллических дефектов. При этом коэффициенты массопереноса могут возрастать на 8-10 десятичных порядков (2), причем ощутимые диффузионные эффекты сопровождают пластические деформации даже при достаточно низких температурах (3). Пластическое течение вязкого субстрата, как правило, сопровождается его расслоением пофазно (как в мигматитах и во многих бластомилонитах) или поэлементно. Например, в эксперименте в результате интенсивных деформаций изначально однородного сплава Al и Zn зоны пластического течения и перемежающиеся с ними «жесткие блоки» оказались различными по составу (3). Нередко возникают многослойные диссипативные структуры. Фактически, главным трендом при образовании таких структур является расслоение по вязкости, обеспечивающее снижение интегральной вязкости и, как следствие, увеличение скорости сдвиговой деформации и скорости роста энтропии за счет тепловыделения (4). Расслоение может проявляться даже внутри индивидуальных зерен минералов простого состава. При этом выделяются зоны, контрастные по насыщению дефектами, а значит, контрастные по возможностям диффузионного «омоложения».

Изучение профилей концентраций для всех изотопов свинца в цирконах Шаманского ультрамафитового массива (5), показало, например, весьма значительные вариации отношения <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb от зоны к зоне с различиями для соседних зон в 1,5–2 раза. При этом форма профилей и характер чередования зон свидетельствует именно о расслоении и связанных с этим различиях в степени «омоложения», а не о какой-то ростовой зональности. Неоднородными оказываются при этом и содержания всех РЗЭ по зонам с различиями концентраций для соседних зон до 2–3 раз. Это указывает на существенную миграцию и всех малых элементов. Ведь упомянутую блокировку диффузии при низких температурах приходится ожидать не только для изотопов свинца, но и для прочих элементов, поскольку это фактически лишь частный случай «вымораживания» термоактивируемых процессов, чему в квантовой физике имеется масса





примеров. Разница состоит только в конкретных «температурах закрытия». Соответственно, и для иных элементов пластические деформации и сопутствующее им «оживление» диффузии могут оказаться важным фактором их перераспределения.

Вот еще один характерный пример. В изученных нами цирконах Шаманского массива частично «омоложенными» оказались не только U-Pb-датировки, но и оценки возраста, полученные по лютеций-гафнивому радиогеохронометру (6). При этом разброс датировок для обоих методов одного порядка: примерно от 3 млрд до 500 млн лет. «Омоложение» Lu-Hf дат за счет потери радиогенного изотопа<sup>177</sup>Нf выглядит неправдоподобным, поскольку гафний – основной изоморфный компонент для циркония: его содержание в цирконах доходят до 4 мас. %. Альтернативным объяснением является обогащение цирконов лютецием, что вполне вероятно, т.к. циркон – минерал-концентратор РЗЭ: их концентрации в цирконах, как правило, превосходят кларковые в 50-150 раз, а, значит, «оживление» диффузии при низких температурах должно сопровождаться притоком РЗЭ в циркон из окружающего матрикса. Ведь коэффициент распределения РЗЭ между минералом-концентратором и вмещающим матриксом растет с понижением температур, так что контрастность равновесных концентраций при этом возрастает. Та же тенденция, казалось бы, должна ожидаеться и для гафния, но сказывается тот факт, что циркон гораздо более сильный концентратор гафния, чем РЗЭ: обычные концентрации Hf в цирконах превышают кларковые более, чем в 1000 раз. В силу этого практически весь гафний уже изначально концентрируется в зернах циркона и из вмещающего матрикса мало что может к ним добавиться.

#### Литература:

Хлестов В.В., Леснов Ф.П. Деформации – важнейший фактор искажения U-Pb изотопных датировок по цирконам. Добрецовскиие чтения: наука из первых рук. Материалы всероссийской научной конференции. Новосибирск. 2022. С. 346–348.

Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука. 1978. 320 с.

Кайбышев О.А., Фаизова С.Н. Диффузия при сверхпластической деформации. Доклады Академии Наук. 1998. Том 361. № 4. С. 495–497.

Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Наука. 1973. 280 с.

Леснов Ф.П., Петрология Шаманского ультрамафитового массива (Восточное Забайкалье. Саарбрюкен, Изд-во Lambe. 2019. 96 с.

Леснов Ф.П., Капитонов И.Н., Сергеев С.А. Lu-Hf изотопная систематика реликтовых цирконов из реститогенных ультрамафитов Шаманского массива (Восточное Забайкалье) // Геосферные исследования. 2019. № 3. С. 42–49.

# СОПОСТАВЛЕНИЕ С-N ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ЛЕСНОЙ И СТЕПНОЙ ТРАВОЯДНОЙ ФАУНЫ ИЗ ГОЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕВЕРНОГО ПРИАНГАРЬЯ И ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

## Хубанова А.М.<sup>1</sup>, Хубанов В.Б.<sup>1</sup>, Новосельцева В. М.<sup>2</sup>, Соколова Н. Б.<sup>3</sup>, Кузнецов А.М.<sup>3</sup>, Роговской Е.О.<sup>3</sup>, Лохов Д.Н.<sup>3</sup>, Базаров Б.А.<sup>4</sup>, Миягашев Д.А.<sup>4</sup>, Симухин А.И.<sup>4</sup>, Мурзинцева А.Е.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия, hubanova81@mail.ru: <sup>2</sup>Институт археологии и этнографии СО РАН, г. Новосибирск, Россия:

<sup>3</sup>Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия: <sup>4</sup>Институт монголоведения, буддологии и тибетологии СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия:

<sup>5</sup>Бурятский научный центр СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

В настоящем сообщение представлены результаты реконструкции условий питания и обитания голоценовой мегафауны по С-N изотопному составу костных остатков из археологических комплексов Северного Приангарья и Западного Забайкалья.





Ископаемый материал был отобран из археологических местонахождений Северного Приангарья, возраст которых в хронологическом диапазоне составляет от 12–10 тыс. лет до XVII– нач. XX вв: Усть-Ёдарма II, Усть-Кеуль I и Остров Лиственичный. В Западном Забайкалье – из местонахождений бронзового века (Верхний Бургултай, Нижний Бургултай, Пестерево, Верхний Сутой), железного века (Ильмовая падь, Иволгинское городище, Нижний Маргинтуй, Нур-Тухум, Енхор и Гуджир-Мыгэ) и средневековья (Енхор, Удинский Острог, Нур-Тухум).

Для сравнения был исследован изотопный состав коллагена костных и зубных тканей таких животных как *Capreolus pygargus* (косуля), *Alces* (лось), *Cervus elaphus* (олень), *Equus caballus* (лошадь), *Lepus sp.* (заяц), которые являлись обитателями лесных пространств. Из числа хищников и всеядных были изучены *Canis familiaris* (собака) и *Sus scrofa domestica* (свинья). Из травоядной фауны степных ландшафтов – *Bos taurus* (крупный рогатый скот) и *Ovis aries* (мелкий рогатый скот).

Выделение костного коллагена проводилось по модифицированной методике Лонджина (Longin, 1971), которая включала в себя следующие процедуры: деминерализация в 0.5 М растворе HCl, очищение от липидов и гуминовых кислот в 0.125 М растворе NaOH в течение 20 часов и растворение остатка в слабой соляной кислоте при нагревании до 100 °C. С помощью центрифугирования отделялась легкая фракция (очищенный коллаген), которая затем выпаривалась до сухого остатка (Арсланов,1987; Николаев и др., 2006).

Изотопный анализ углерода и азота очищенного коллагена выполнялся на массспектрометре Finnigan 253 (ГИН СО РАН). Пробы анализировались вместе с международными (USGS 40, IAEA-N-1) и внутрилабораторными стандартами (MCA-7, MCA-8). Погрешность определения изотопных отношений составляла на уровне (1 $\sigma$ ) ±0.2 ‰. Значений  $\delta^{13}$ С в образце рассчитывалось относительно изотопного состава белемнита PDB и  $\delta^{15}$ N – атмосферного воздуха. Для оценки степени сохранности коллагена ископаемых костей использовалось соотношение С/N, которое должно находиться в интервале от 2.9 до 3.6 (Brown et al., 1988).

Изотопный состав углерода у лесных травоядных животных Северного Приангарья, обитавших в раннем, среднем и позднем голоцене, варьирует в диапазоне от -23.1 до - 17.3 ‰ (табл.). Эти значения указывают на то, что животные обитали в закрытых (таежных) и полуоткрытых (лесотундровых или лесостепных) ландшафтах, где в рацион их питания помимо древесной и кустарниковой растительности, входили мхи и/или лишайники (Хубанова и др., 2017, Кузнецов и др., 2019).

Значения отношений изотопов углерода костного коллагена у лесных травоядных позднего и среднего голоцена Западного Забайкалья составляют от -21.4 до -18.5 ‰, которые близки к изотопной характеристике фауны Северного Приангарья (табл.).

В отличие от лесных животных степная травоядная фауна имеет относительно утяжеленный изотопный состав углерода (табл.). Характеристики Ovis aries (от -20.1 до - 16.3 ‰) указывают на их выпас в открытых степных ландшафтах, возможно в сухостепных, с преобладанием ксерофитных травянистых растений с C3 типом фотосинтеза. Представители Bos taurus имеют более утяжеленный изотопный состав углерода (от -20.1 до -13.9 ‰), что предполагает иную диету. В рационе крупного рогатого скота наряду с C3-растениями присутствовали C4-растения. Возможно, данные особи Bos taurus дополнительно подкармливались просом. Находки костей Sus scrofa domestica свидетельствуют о полукочевом и/или оседлом типе хозяйствования у ряда представителей древнего общества (железный век). Утяжеленный изотопный состав углерода Sus scrofa domestica (от -14.9 до -10.0 ‰) указывает на то, что их, как и коров, подкармливали просом.

Изотопный состав углерода у собак Северного Приангарья облегчен по сравнению с таковым у собак Западного Забайкалья (табл.). Вероятно, собаки из Приангарья были





охотничьими и питалась мясом лесных животных, тогда как собаки из Западного Забайкалья питались мясом скота, выращенного в условиях степи.

D	Северное Приангарье			Западное Забайкалье					
Бид	n	δ <sup>13</sup> C, ‰	δ <sup>15</sup> N, ‰	n	δ <sup>13</sup> C, ‰	δ <sup>15</sup> N, ‰			
Травоядные животные лесных ландшафтов									
	13	от -21.7	от 5.8	10	от -20.9	от 4.2			
Capreolus pygargus		до -19.9	до 9.7	12	до -18.5	до 9.4			
Alaga amoricanus	16	от -21.1	от 3.2	2	-20.8 ‰	3.6 ‰			
Alces americanus	10	до -18.9	до 8.1	Z	и -19.7	и 4.2			
Equus oghallus	5	от -23.1	от 4.0	$\mathbf{r}$	от -21.4	от 4.0			
Equus caballus	3	до -20.3	до 6.8	LL	до -19.3	до 6.7			
Comus olambus	4	от -22.4	от 4.5	2	от -20.7	от 4.2			
Cervus etapnus	4	до -17.3	до 7.5	3	до -19.9	до 5.5			
Травоз	ядные	е животные	е степных л	андш	афтов				
Dostaumus				27	от -20.1	от 5.7			
Bos taurus				21	до -13.9	до 8.7			
0 : :				25	от -20.1	от 4.6			
Ovis aries				23	до -16.3	до 10.0			
Хищные и всеядные животные									
Cania familiania	4	от -20.0	от 10.5	7	от -18.5	от 8.6			
		до -19.2	до 12.2	/	до -14.7	до 13.0			
Sus sarofa domestica				3	от -14.9	от 9.5			
Sus scrofa domestica				5	до -10.0	до 7.6			

Таблица. Изотопный состав фауны Северного Приангарья и Западного Забайкалья.

Таким образом, полученные данные о изотопном составе углерода указывают на то, что в Западном Забайкалье на протяжении всего голоцена были распространены, помимо закрытых (лесных и лесостепных), открытые (степные и сухостепные) ландшафты. Тогда как на Лено-Ангарском плато во время голоцена были развиты закрытые (лесные и лесостепные ландшафты), что согласуется с видовым составом растительности болотных и озерных отложений Приангарья (Безрукова и др., 2011; Безрукова и др., 2014). Кроме того, следует отметить, что изотопно-биогеохимическая обособленность ландшафтов по отношению изотопов азота менее выражена.

#### Литература:

c.

Арсланов Х. А. Радиоуглерод: геохимия и геохронология. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1987. 300

Безрукова Е. В., Белов А. В., Кузьмин М. И., Летунова П. П., Абзаева А. А., Орлова Л. А., Кулагина Н. В. Первые результаты реконструкции природной среды голоцена Лено-Ангарского плато (Восточная Сибирь) // Доклады Академии Наук. 2011.Т. 440, № 5.С. 686–690.

Безрукова Е.В., Белов А.В., Летунова П.П., Кулагина Н.В. Отклик природной среды Ангаро-Ленского плато на глобальные изменения климата в голоцене // Геология и геофизика. 2014. Т. 55, № 4. С. 594–604.

Кузнецов А. М., Хубанова А. М., Роговской Е. О., Клементьев А. М., Хубанов В. Б., Посохов В. Ф. Стабильные изотопы углерода и азота костных остатков млекопитающих раннего и среднего голоцена стоянки Остров Лиственичный (Пункт 2) // Известия Иркутского государственного университета. Серия Геоархеология. Этнология. Антропология. 2019. Т. 27. С. 27–35.

Николаев В. И., Рысков Я. Г., Якумин П. Изотопные исследования костных останков из мест археологических раскопок (методические аспекты) // Стабильные изотопы в палеоэкологических исследованиях. М.: Ин-т географии РАН, 2006. 158 с.

Хубанова А. М., Хубанов В. Б., Новосельцева В. М., Соколова Н. Б., Клементьев А. М., Посохов Ф. В. Особенности состава изотопов углерода и азота в коллагене зубов *Equus ferus* и Alces





*americanus* из археологического местонахождения Усть-Кеуль I (Северное Приангарье) // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Геоархеология. Этнология. Антропология. 2017. Т. 21. С. 33–59.

Brown T. A., Nelson D. E., Vogel J. S., Southon J. R. Improved collagen extraction method by modified Longin method // Radiocarbon. 1988. Vol. 30. N. 2. P. 171–177.

Longin R. New method of collagen extraction for radiocarbon dating // Nature. 1971. Vol. 230. P. 241–242.

# ВТОРИЧНЫЕ МИНЕРАЛЫ Fe, Pb, Cu В ХВОСТОХРАНИЛИЩЕ ТАЛМОВСКИЕ ПЕСКИ: ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ

**Хусаинова** А.Ш.<sup>1, 2</sup>, Бортникова С.Б.<sup>2</sup>, Гаськова О.Л.<sup>1</sup>, Волынкин С.С.<sup>2</sup>, Калинин Ю.А.<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия, khusainova@igm.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск, Россия.

Поскольку количество и объем переработанных и некондиционных руд с каждым годом растет, то возникает потребность повторной переработки таких объектов и извлечения из них полезных компонентов (Хусаинова и др., 2020; Maluckov, 2021; Vaziri et al., 2022). Образующиеся в результате преобразования вторичные минералы играют большую роль в иммобилизации металлов и металлоидов. Кроме того, сформированные каймы по остаточным сульфидам запечатывают остаточные минералы от дальнейшего взаимодействия с поровыми растворами, но вместе с тем изменяют свойства поверхности, что важно при планировании переработки этого сырья (Бортникова и др., 2022; Frau et al., 2009; Carbone et al., 2013).

Цель работы заключается в изучении вторичных новообразованных фаз, сформированных в условиях лежалых сульфидных хвостов, и определение последовательности их образования. Объектом исследования являются техногенные отложения хвостохранилища Талмовские Пески, которые были сформированы в 30-е гг. ХХ в. в результате отработки окисленных полиметаллических руд месторождений Салаирского рудного поля (г. Салаир, Кемеровская обл.).

Минеральный и химический состав материала хвостов изучен по вертикальным разрезам (по стенкам шурфов). Описана зональность и опробованы все визуально различающие слои. Исследование минерального состава осуществлялось с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) с энергетическим спектрометром OXFORD (Oxford Instruments, Великобритания) в режимах вторичных и обратно-рассеянных электронов при различных увеличениях (при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ).

Разрез отвала преимущественно представлен субгоризонтальными слоями от светложелтого, буро-коричневых до сероватых цветов вещества разной степени окисленности. Значения pH пасты (вода/порода 1/2) варьируют от 2.28–2.56 до 6.26–6.45. Наиболее низкие значения pH пасты определены в подстилающей почве, что свидетельствует о фильтрации образующейся кислоты вниз по разрезу. Распределение основных компонентов по разрезу (соотношение алюмосиликатных минералов и минералов рудных тел) отражает первичную зональность хвостов. Последующие процессы перераспределения вещества в условиях окислительного растворения выражаются в формировании подвижных (водорастворимых) форм элементов, их миграции в теле хвостов и переотложения в виде вторичных соединений. В водных вытяжках во всех горизонтах разреза наиболее высокие концентрации обнаружены для кальция и сульфатов, причем эти элементы распределены по разрезу подобно. Это свидетельствует о том, что гипс является основным вторичным минералом. Концентрации водорастворимых форм других элементов существенно ниже. С некоторыми колебаниями характерно увеличение водорастворимых форм металлов (Fe, Cu,





Zn) вниз по разрезу. Наименьшее количество подвижных форм образует Pb, его концентрации в водных вытяжках, в основном, составляют десятые и сотые мг/л.

Исходные и вторичные нерастворимые минералы, формирующиеся в теле хвостов, были выделены путём отмывки тяжелого шлиха и последующего изучения полированной шашки под оптическим и сканирующим микроскопами. В процессе отмывки все водорастворимые формы были удалены, оставшиеся минералы и фазы представляли устойчивые инертные формы. К вновь образованным (а не унаследованным из зоны окисления) мы относили те минералы и фазы, которые представляли собой каймы по остаточным сульфидам, обрастающие их по всей поверхности зерна. Наличие частично замещённых зерен могло быть признаком их разложения и переотложения в условиях зоны окисления месторождения и дробления при переработке руды, когда на части поверхностей оставались наросшие вторичные минералы, а часть (сколы) оставалась чистой.

Основу тяжелой фракции составляет барит. Остаточные рудные минералы в хвостах – это пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, встречаются единичные зерна арсенопирита, минералы группы тетраэдрит-теннантита, акантита, самородного золота.

Вторичные минеральные фазы представлены двумя типами: мономинеральными и зональными.

Мономинеральные вторичные фазы. Гидроксиды железа (FeOOH) встречаются в виде кайм и зерен до полного замещения по пириту и сульфидным минералам (рис. а). Среди примесей отмечаются (мас. %): As до 0.83, Sb до 1.80, Pb до 3.64, Zn до 1.61. По зернам галенита наблюдаются мономинеральные вторичные фазы, которые представлены англезитом или церусситом. Англезит (PbSO4) встречается в полуокисленных зернах галенита в пирите, часто имеет «губчатую», пористую текстуру. Церуссит (PbCO3) образует каймы и зерна полного замещения. Размерность частиц до 50 мкм. В зернах церуссита отмечены примеси Ni до 0.4 мас. %; Cu до 3.4 мас. %, а также включения плюмбоярозита и барита. Если в галените присутствовало до 10 % Zn, то в церуссите его не отмечено, что соответствует известной высокой миграционной способности этого металла в гипергенных условиях. При этом, Ni и Cu унаследуются во вторичных минералах. Плюмбоярозит (Pb0.5Fe3(SO4)2(OH)6) формирует каемки, прожилки и включения в сульфидах и на поверхности барита (рис. б-в). Толщина новообразований достигает 10–15 мкм. Плюмбоярозит состоит из слюдоподобных кристаллов таблитчатого облика. В химическом составе отмечены примеси (мас. %): Zn до 4.94, Cu до 1.87, P до 0.46, Sb до 0.63.

Зональные фазы – представлены разными по химическому составу слоями (каймами), последовательно нарастающими на первичные сульфидные минералы (преимущественно на галенит). Центральная часть таких зерен состоит из остаточного галенита, преимущественно округлой или овальной формы. Внутренняя часть каймы нередко состоит из ковеллина (CuS), толщина варьирует от 1–2 до 20–30 мкм. Затем нарастает слой англезита (PbSO4), который встречается как в виде тонких, натечных каемок, так и в виде плотных, зернистых текстур, мощность варьирует от 1–2 до 50 мкм. По химическому составу в виде примесей отмечены Cu – 7.80 мас. %; Ag – 4.51 мас. %. Во внешней кайме отлагается церуссит (PbCO<sub>3</sub>) натечной и пористой текстуры, мощность каемок до 10–15 мкм (рис. г-д). Встречаются смешанные срастания этих вторичных минералов. Отметим, что окислению и замещению подвержен, в первую очередь галенит, а поверхность пирита остается почти чистой (рис. г). Кроме того, зональное строение вторичных фаз отмечено на зернах пироморфита (PbS(PO4)<sub>3</sub>Cl) (рис. е). В первом случае каймы вокруг пироморфита представлены гинсдалитом (PbAl<sub>3</sub>(PO4)(SO4)(OH)<sub>6</sub>) и баритом. В другом, в виде округлых включений и кайм замещения англезита и плёнок плюмбоярозита.

За период около 90 лет, продукты переработки руд, складированные в хвостохранилище Талмовские Пески, активно подверглись процессам окисления, растворения и осаждения, что способствовало формированию разных по химическому и минеральному составу горизонтов. Несмотря на присутствие значительного количества





карбонатов, обилие мелкозернистых сульфидов контролирует общий геохимический баланс, способствуя формированию повышенной кислотности и возникновению типичных условий кислых дренажных вод на хвостохранилище.



#### Рисунок. Вторичные минеральные фазы.

a) пирит (Py) с тонкой каемкой гидроксидов железа (Ght); б) внутри зерна пирита (Py) плюмбоярозит (PbJ) заполняет полость с включением сфалерита (Spl); в) слюдоподобные таблитчатые кристаллы плюмбоярозита (PbJ) на поверхности пирита (Py); г) окисленный галенит (Gn) с каемками англезита (Ang) и церуссита (Ce) в срастании с неокисленным пиритом (Py) и апатитом (Ap); д) натечное зональное зерно по галениту (Gn): внутренняя часть представлена ковеллином (Cv), который сменяется на англезит (Ang), затем на церуссит (Ce); е) зерно пироморфита (Prt) обрамляют каймы гинсдалита (Hsd), тогда как барит (Brt) обрамляет гинсдалит.

Доказательством активного окисления и перераспределения металлов и металлоидов по хвостохранилищу является образование вторичных минералов. Новообразованные минеральные фазы, сформировавшиеся в условиях окисления хвостов, чаще всего представлены каймами Pb-содержащих минералов – плюмбоярозита, англезита, церуссита, в меньшей степени представлены разностями гидроксидов железа, пироморфита и гинсдалита.

В зависимости от конкретного минерала, его потенциал покоя, который задается не только свойствами самого минерала, но и в большей степени составом окружающих растворов электролитов (pH и Eh среды, анионным и катионным составами, константами устойчивости комплексных соединений, содержаниями растворенных газов и пр.) возможна реализация различных вариантов преобразования исходных минералов, как сочетания химических и электрохимических процессов.

На хвостохранилище можно выделить следующие процессы преобразования вещества, способствующие осаждению вторичных минералов:

a) замещение и обрастание галенита (PbS) ковеллином (CuS) за счет сорбции меди на металл-дефицитной поверхности и поступления сульфид-ионов из раствора.

б) образования нестабильной фазы англезита (PbSO<sub>4</sub>) на поверхности галенита и плюмбоярозита (Pb<sub>0.5</sub>Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) на поверхности пирита, сфалерита, блеклых руд в качестве пассивирующего слоя.





в) постепенное преобразование англезита в церуссит PbCO<sub>3</sub> с разрушением пассивирующих каемок и опять интенсификацией окисления галенита. В то же время плюмбоярозит может разлагаться до гидроксидов железа с переходом сульфата в раствор. Помимо этого, при длительном окислении и замещении англезита или церуссита, образуется пироморфит (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl), а также гинсдалит (PbAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>) при взаимодействии с алюминий-фосфат-сульфатные растворами.

#### Литература:

Бортникова С.Б., Абросимова Н.А., Девятова А.Ю., Шевко Е.П., Юркевич Н.В., Черный Н.К., Даниленко И.В., Пальчик Н.А. Летучесть химических элементов при дегидрации вторичных сульфатов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. №1. С. 121–133.

Хусаинова А.Ш., Гаськова О.Л., Калинин Ю.А., Бортникова С.Б. Физико-химическая модель преобразования золота в продуктах переработки руд колчеданно-полиметаллических месторождений (Салаирский кряж, Россия) // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 9. С. 1181–1193.

Frau F., Ardau C., Fanfani L. Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy) // Journal of Geochemical Exploration. 2009. Vol. 100. № 2-3. P. 105–115.

Carbone C., Dinelli E., Marescotti P., Gasparotto G., Lucchetti G. The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests // J. Geochem. Explor. 2013. Vol. 132. P. 188–200.

Maluckov B.S. Biorecovery of nanogold and nanogold compounds from gold-containing ores and industrial wastes // Applied Microbiology and Biotechnology. 2021. Vol. 105. P. 3471–3484.

Vaziri V., Sayadi A.R., Parbhakar-Fox A., Mousavi A., Monjezi M. Improved mine waste dump planning through integration of geochemical and mineralogical data and mixed integer programming: Reducing acid rock generation from mine waste // Journal of Environmental Management. 2022. Vol. 309. Art. 114712.

# ТРАНСФОРМАЦИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД Р. АНГАРА В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ

## Цветкова Е.А., Полетаева В.И., Бычинский В.А.

Институт Геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, e.tsvetkova@igc.irk.ru

Поступающие в водоемы продукты хозяйственной деятельности значительно изменяют их гидрохимический состав. Общие концентрации элементов в сточных и речных водах не всегда могут дать полную информацию для объективной оценки отрицательных последствий загрязнения водной экосистемы. Проанализировать миграционные характеристики элементов, поступивших от техногенных источников, и сделать прогноз дальнейшего развития эколого-геохимической обстановки в водном объекте позволяет физико-химическое моделирование процесса смешения природных и сточных вод.

Оценка влияния техногенных источников промышленной зоны г. Усолье-Сибирское (УПЗ) на состав речных вод проведена на основе результатов химического анализа сточных вод – канавы гидрозолоудаления (ГЗУ), выпуска предприятия «Усольехимпром» (ВП) и дренажной канавы (ДК) и проб воды р. Ангара на фоновом участке и участке вероятного загрязнения (рис. 1). Физико-химическая модель рассчитана на программном комплексе Селектор (Чудненко, 2010), включая 18 независимых компонентов: С, Cd, Cl, S, As, Hg, Ca, Pb, Al, Cu, F, K, Mg, Na, Zn, H, O, e (е – электрон) и 850 зависимых компонентов (включая газы, водный раствор и твердые фазы).

Речные воды фонового участка относятся к слабоминерализованным, с преобладанием в ионном составе HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Ca<sup>2+</sup>. Состав сточных вод УПЗ имели ярко





выраженный Cl-Na состав, с содержанием микроэлементов в десятки и тысячи раз превышающими концентрации в воде фонового участка р. Ангара. Наибольший вклад в техногенное поступление микроэлементов вносят высоко минерализованные сточные воды ГЗУ. В водах ВП и ДК величина минерализации меньше. Значение рН в воде ГЗУ находится в диапазоне слабокислых, в ВП и ДК – слабощелочных вод.



Рисунок 1. Карта-схема района работ.

Сточные воды отличаются от природных формами существования элементов в растворе. На фоновом участке в воде р. Ангары преобладающей формой миграции Cd, Zn и Cu являются их ионные формы, Al, Pb и As присутствуют как гидроксокомплексы, Hg мигрирует преимущественно в форме оксида HgO<sup>0</sup> (рис. 2). В сильноминерализованных сточных водах возрастает доля хлоридных (Pb, Cd, Hg, Zn, Cu) и фторидных (Al) комплексов. Формы миграции As в стоках ГЗУ, BП и водах р. Ангара на фоновом участке близки между собой. В стоках ДК As находится в виде твердых фаз, что вероятно, связано с дренирующими шламохранилище предприятия «Усольехимпром» водами, где As находится в минеральной форме. Сходство нахождения Zn в природных и сточных водах определяет его присутствие в виде простых ионов. Отличительной особенностью является присутствие гидроксокомплексов ZnOH<sup>+</sup> в природной воде, в то время как в сточных водах его растворимость контролируется высоким содержанием Cl.

Поступающие в р. Ангара элементы техногенного происхождения рассеиваются в водной толще, что приводит к значительному снижению их концентраций за счет разбавления и сорбции на взвешенных частицах. Различие гидрохимических типов сточных и природных вод, поступающих в зону смешения, приводит к изменению соотношений форм большинства элементов. Концентрации хлоридных и фторидных комплексов, определенные в сточных водах, значительно снижаются для Hg и Cd, для Al, Pb, Zn, Cu становятся минимальными. Доминирующими формами элементов здесь становятся гидроксокомплексы (Al, As, Pb, Zn) и простые катионы (Cd), характерные для фонового участка. Вместе с тем формы нахождения элементов в воде фонового участка и зоне смешения имеют некоторые отличия. В зоне смешения сточных и речных вод доля свободного иона  $Zn^{+2}$  уменьшается, доминирующей становится гидроксид ZnOH<sup>+</sup>. Ионная форма Cu, составляющая в воде фонового участка более 80 %, после поступления сточных вод не превышает 10%, значительно уступая CuO<sup>0</sup>.

В 1,5 и 5 км ниже по течению от выпусков УПЗ, концентрации большинства главных ионов и микроэлементов, за исключением Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, As и Hg, близки к уровню фоновых значений, формы миграции элементов остаются унаследованными от зоны смешения последнего выпуска (ДК). Физико-химическое моделирование показывает, что полного





восстановления соотношений форм миграции элементов на участке р. Ангара в 5 км ниже впадения сточных вод до их фонового состава не происходит.



Рисунок 2. Формы миграции As, Cd и Hg (%) в природных и сточных водах.

Наиболее токсичной формой, оказывающей большое влияние на жизнедеятельность живых организмов, основного элемента-загрязнителя – Нд являются органические комплексы (Ullrich et al., 2001). Недостаток термодинамических данных по формам Hg, не позволяют учесть ее комплексообразование с органическими лигандами. Однако, можно предположить, что в стоках, по аналогии с морской водой, Hg, связанная с органическим веществом будет отсутствовать, вследствие высоких концентраций Cl<sup>-</sup>. Напротив, в речной воде, при снижении концентраций Cl<sup>-</sup>, Hg может быть представлена, в основном, органическими комплексами с фульво- и гуминовыми кислотами (Savchenko et al., 2010).

## Литература:

Savchenko A.V., L.M. Gramm-Osipov, A.A. Mar'yash Physicochemical modeling of the behavior of microelements (As, V, Cr, Co, and Hg) under the mixing of riverine and marine waters (the Razdol'naya River-Amur Bay System) // Oceanology. 2009. vol. 49. №1. pp. 45-52.

Ullrich S.M., T.W. Tanton, S.A. Abdrashitova Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation, Critical Review // Environmental Science and Technology. 2001. vol. 31. № 3. pp. 241-293.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2010. 287 с.

# ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОДИНАМИКА УЛЬТРАМАФИТ-МАФИТОВЫХ И ГРАНИТОИДНЫХ СЕРИЙ БАЙКАЛЬСКОГО СЕГМЕНТА ЦАСП

## Цыганков А.А., Бурмакина Г.Н.

Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия, tsygan@ginst.ru

Взаимосвязь магматизма и тектоники является одними из приоритетных направлений современной геологии. Несмотря на очевидные успехи исследований, проводившихся в этом направлении многие десятилетия, геодинамическая (геотектоническая) интерпретация





условий образования конкретных магматических комплексов и ассоциаций и связанного с ними магматогенного оруденения по-прежнему представляет собой актуальную проблему. Решение этой проблемы видится в детальном петрологическом, геохронологическом и изотопно-геохимическом изучении магматических образований, что позволяет выявить ключевые параметры, являющиеся основой геодинамических построений.

В настоящем сообщении рассматривается петрология ультрамафитит-мафитовых ассоциаций Байкало-Муйского вулканоплутонического пояса (Северное Прибайкалье), сформировавшихся в конвергентной (островодужной, коллизионной) геодинамической обстановке (1), и петрология гранитоидов одного из крупнейших на Земле Ангаро-Витимского гранитоидного батолита (2, 3), становление которого связано с воздействием мантийного плюма на постколлизионном этапе геодинамической эволюции Байкальской складчатой области. Для сравнения приведены новые данные по мезозойским гранитоидам Колымского батолитового пояса, сформировавшегося вероятно в результате коллизионных процессов на северо-востоке Азиатского континента, но контрастно отличающегося по геологическому строению и источнику магм, а также по раннепалеозойским гранитоидами и ассоциирующим базитам Тувино-Монгольского магматического ареала.

Эволюция магматизма Байкальского сегмента ЦАСП (Байкальская складчатая область) с разной степенью детальности может быть прослежена от раннего неопротерозоя, времени формирования офиолитов Восточного Саяна и, предположительно, Северного Прибайкалья, до позднего кайнозоя включительно. Вместе с тем главные магматические события, подтвержденные результатами U-Pb датирования, связаны с неопротерозойской аккрецией Байкло-Муйской остроной дуги и вероятно Баргузино-Витимского микроконтинента к южной, в современных координатах, окраине Сибирского кратона, а также с формированием позднепалеозойского Ангаро-Витиского гранитоидного батолита и последующего юрско-мелового рифтогенеза.

В составе Байкало-Муйского вулканоплутонического пояса (БМП, или Байкало-Муйская ОД) совмещены ультрамафит-мафиты офиолитового, островдужного и синколлизионного типов, сменявшх друг друга во времени и фиксирующих смену геодинамических обстановок. Офиолиты принадлежат к надсубдукционному типу и включают разрозненные массивы реститовых гипербазитов ассоциирующих с вулканитами островодужного типа. Для офиолитов БМП характерно отсутствие дайкового комплекса и редуцированный комплекс дифференцированных ультрабазит-базитов. Островодужная ассоциация включает метавулканиты контрастной базальт-риолитовой и последовательно дифференцированной базальт-андезит-риолитовой серий, сопровождающиеся многофазными интрузиями дифференцированных ультрабазит-базитов и габбро-тоналитплагиогранитов.

Магматические формации синколлизионного типа, связанные с аккрецией Байкало-ОД представлены интрузиями ультрамафит-мафитов (габбро-перидотит-Муйской дунитовая формация), синметаморфическими эндербит-аляскитами И мигматитплагиогранитами. Формирование синколлизионных ультрамафит-мафитов происходило после главного этапа метаморфизма; они не сопровождаются эффузивными комагматами и кислыми дифференциатами и приурочены к региональным сдвиговым швам; для них характерно многофазное строение с гомодромной последовательностью внедрения, высокая степень дифференцированности при слабо выраженной расслоенности и разных трендах дифференциации интрузивных фаз, образованных из магм с повышенным содержанием флюида при давлениях порядка 4-7 кбар.

Позднепалеозойская гранитоидная провинция Западного Забайкалья (Ангаро-Витимский батолит, АВБ) занимает площадь более 200 000 км<sup>2</sup>. При средней мощности «гранитного слоя» 7–10 км его объем, с учетом эродированной части (1–3 км), может составлять от 0.7 до 2.0 млн км<sup>3</sup>, что сопоставимо с крупнейшими на Земле изверженными провинциями (LIPs), например, с траппами Тунгусской синеклизы.





В составе АВБ выделено пять породных ассоциаций (комплексов) гранитоидов, формировавшихся одновременно или с большим временным перекрытием в течение 40-45 млн лет с 325 до 280 Ма (2). По данным «детритовой» и «коренной» геохронологии выделяются два этапа магматизма с максимумами 315 и 285 Ма, отражающие максимальную интенсивность корового И смешанного мантийно-корового гранитообразования. B целом, при формировании АВБ состав гранитоидов эволюционировал от высококалиевых известково-щелочных «коровых гранитов» к высококалиевым «мантийно-коровым», сменившихся щелочными гранитоидами. «Коровые» граниты содержат ксенолиты и фрагменты частично расплавленных метатерригенных пород, их изотопный состав ( $\delta O^{18}$ , ‰: 8.3-10.9 (Zrn); 10.4–14.5 (Qtz);  $\epsilon Nd_{(T)}$ : - 5 ÷ - 20;  $T_{Nd}(DM-2) = 1.5-2.2$  Ga;  $\epsilon Hf_{(T)}$ : - 8 ÷ - 20;  $T_{Hf}(DM-2) = 1.5-2.2$  Ga; Isr ~0.707) указывает на палео-мезопротерозойский коровый источник магм. Еще одним примером коровых гранитоидов является Главный (Колымский) батолитовый пояс, расположенный на северо-востоке Азиатского континента. Для этих гранитоидов также характерны коровые ксенолиты и изотопные характеристики ( $\epsilon Nd_{(T)} = -1.9 \div -15$ ;  $T_{Nd}(DM)$ -2) = 1.1 ÷ 2.2 Ga) указывающие на древнекоровый источник магм. Ключевые отличия Колымского батолитового пояса заключаются в его геологическом положении (цепочка разновеликих плутонов протяженностью более тысячи километров конформная структурам Колымской петли), а также в отсутствии ассоциирующих проявлений мантийного базитового магматизма.

Мантийно-коровые гранитоиды ABБ отличаются повышенной основностью, часто содержат мафические микрогранулярные включения, сопровождаются минглинг-дайками и синплутоническими мафическими интрузиями, отражающими разноглубинные процессы взаимодействия мантийных мафических и коровых салических (гранитоидных) магм. Подобными гранитоидами сложена значительная часть Хангайского батолита Северной Монголии, крупные плутоны в составе Калбо-Нарымского батолита Северо-Восточного Казахстана, большая часть Каа-Хемского и Восточно-Таннуольского батолитов Восточной Тувы. Изотопный состав гранитоидов, содержащих MME или минглинг-дайки, отличается от коровых гранитов слабоотрицательными или околонулевыми значениями  $\varepsilon Nd_{(T)} = -5 \div 1$ ;  $\varepsilon Hf_{(T)} = -3 \div 2$  величина которых определяется пропорциями смешения магм.

Позднепалеозойская гранитоидная провинция Западного Забайкалья сформировалась на континентальной коре в пределах рифейской изотопной провинции гетерогенной по геологической и изотопной структуре. Эта гетерогенность проявлена как по латерали, так и в разрезе коры. Пространственно сближенные, синхронные, сходные по химическому составу, но изотопно разные гранитоиды формировались за счет разноглубинных, разновозрастных источников при варьирующей добавке ювенильного компонента. Гранитоиды «смешанного» мантийно-корового типа представляют собой продукт смешения трахибазальтов с коровыми выплавками с последующей дифференциацией гибридных магм.

По своему месту в геологической истории Забайкалья позднепалеозойский магматизм является посторогенным (3), но инициирован и развивался он под воздействием мантийного плюма.

Таким образом, представленные выше примеры указывают на то, что однотипные породы (ультрамафит-мафиты, гранитоиды), сформировавшиеся в разных обстановках, существенно геодинамических различаются по геологическим характеристикам (формы проявления, ассоциирующие образования и др.) и условиям петрогенезиса. Эти различия во многих случаях не являются индикаторными для реконструкции геодинамических обстановок проявления магматизма, что требует привлечения всей совокупности имеющихся данных.

Исследования выполнены в рамках плановой темы ГИН СО РАН, проект AAAA-A21-121011390002-2, при финансовой поддержке грантов РФФИ № 17-05-00275, 20-05-00344.





#### Литература:

Цыганков А.А. Магматическая эволюция Байкало-Муйского вулканоплутонического пояса в позднем докембрии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 306 с.

Litvinovsky B.A., Tsygankov A.A., Jahn B.M. et al. Origin and evolution of overlapping calcalkaline and alkaline magmas: The Late Paleozoic post-collisional igneous province Transbaikalia // Lithos. 2011. V. 125. P. 845–874.

Цыганков А.А., Бурмакина Г.Н., Хубанов В.Б. и др. Геодинамика позднепалеозойского батолитообразования в Западном Забайкалье // Петрология. 2017. Т. 25. № 4. С. 395–418.

# КАЙНОЗОЙСКИЙ ЩЕЛОЧНО-БАЗАЛЬТОВЫЙ ВУЛКАНИЗМ ДАРХАТСКОЙ ВПАДИНЫ (СЕВЕРНАЯ МОНГОЛИЯ)

**Цыпукова С.С.<sup>1</sup>, Перепелов А.Б.<sup>1</sup>, Дриль С.И.<sup>1</sup>, Щербаков Ю.Д.<sup>1</sup>, Пузанков М.Ю.<sup>2</sup>** <sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, svetats@igc.irk.ru <sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, Россия

В течение последних ~30 млн лет на юго-западном фланге Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) сформированы многочисленные вулканические ареалы с проявлениями щелочно-базальтовых магм (Yarmolyuk et al., 2003; Demonterova et al., 2010; Tsypukova et al., 2014; Ivanov et al., 2015). Предметом данного исследования является кайнозойский щелочно-базальтовый вулканизм северо-западного фланга Дархатской впадины, расположенной в Северной Монголии к западу от озера Хубсугул. Как показали новые формирование кайнозойских вулканогенных геохронологические данные, толш происходило здесь на двух разобщенных во времени этапах. Это позднеолигоценовый и позднемиоцен-раннеплиоценовый этапы, разделенные между собой временным интервалом протяженностью ~20 млн лет, в течение которого вулканическая активность практически не проявлялась. Это позволяет провести их корреляцию с историей геодинамического развития структуры БРЗ, определить условия магмообразования и направленность вещественной эволюции вулканизма во времени.

Данные по составу вулканических пород Дархатской впадины получены в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН (г. Иркутск). Геохронологические исследования выполнены  $^{40}$ Ar/<sup>39</sup>Ar методом на масс-спектрометрах «ARGUS VI» (ИЗК СО РАН) и «ARGUS» (ИГМ СО РАН). Изотопные характеристики Sr и Nd для пород Дархатской впадины получены в ИЗК СО РАН с использованием мультиколлекторного масс-спектрометра с термической ионизацией Finnigan MAT 262 (Thermo Fisher Scientific) и в ИГХ СО РАН с масс-спектрометра «MC-ICP-MS NEPTUNE». Минералогические исследования проведены на сканирующем электронном микроскопе «Tescan MIRA 3 LMH» с системой энергодисперсионного микроанализа «AztecLive Advanced Ultim Max 40» (ИГХ СО РАН).

Геология и возраст. Дархатская впадина является одной из крупнейших тектонических структур субмеридионального заложения на юго-западном фланге Байкальской рифтовой зоны (БРЗ). В северном секторе впадины и на участках, прилегающих к структуре с северо-запада локализованы кайнозойские вулканогенные комплексы (рис. 1). Они залегают на мезо-неопротерозойском метаморфизованном вулканогенно-осадочном фундаменте с немногочисленными массивами палеозойских гранитных интрузий. Согласно работе (Logachev, 2003), формирование, собственно, Дархатской впадины происходило на поздней стадии «быстрого рифтинга» в БРЗ, начиная с временной границы миоцена и плиоцена. В результате датирования, проведенного авторами, выделено два главных этапа вулканической активности структуры. Это позднеолигоценовый этап (27.95–26.84–26.68 млн лет) и позднемиоцен-раннеплиоценовый этап (5.84–4.18 млн лет). В пределах позднемиоцен-раннеплиоценового этапа в





соответствии с формами проявления вулканической активности могут быть выделены лавовые комплексы небольших щитовых построек позднемиоцен-раннеплиоценового возраста (5.84–5.10 млн лет) и раннеплиоценовые комплексы «долинных» лавовых потоков с их общей протяженностью до 30 км (4.93–4.18 млн лет).



**Рисунок 1.** Схема геологического строения северо-западного фланга Дархатской впадины. Обозначения на схеме:  $Q_{2-4}$  – средне-позднеплейстоценовые и голоценовые аллювиальные, озерные и водно-ледниковые отложения;  $N_2^{-1}$  – раннеплиоценовые лавовые комплексы (трахибазальты);  $N_1^{-3}$ - $N_2^{-1}$  – позднемиоцен-раннеплиоценовые лавовые комплексы (гавайиты, базаниты, фонотефриты);  $Pg_3^{-2}$  – позднеолигоценовые лавовые комплексы и субвулканические тела (трахиандезибазальты);  $D_2$  – среднедевонские интрузивные комплексы;  $O_{2-3}$  – средне-позднеордовикские интрузивные комплексы;  $NP_3^{-2}$  – поздненеопротерозойские кремнисто-карбонатные осадочно-метаморфические комплексы;  $NP_2^{-2}$ - $NP_3^{-1}$  – средне-поздненеопротерозойские вулканогенно-осадочные и метаморфические комплексы);  $MP_2^{-2}$  – среднемезопротерозойские метаморфические комплексы.

Минералогия. Две разновозрастные группы пород, а именно трахиандезибазальты позднеолигоценового инициального этапа и трахибазальты раннеплиоценовых «долинных» лавовых толщ заключительного этапа, имеют мелкопорфировые структуры и Ol±Cpx паргенезис минералов вкрапленников ( $Fo_{80-68}\pmWo_{42-46}Fs_{11-16}$  и  $Fo_{83-71}$ , соответственно). В виде включений в Ol в трахиандезибазальтах и трахибазальтах содержится хромистая шпинель ( $Cr_2O_3$  20–33 и 24–26 мас. %, соотетственно) и Ni-содержащий пирротин (NiO 0.61–2.61 мас. %). Третья группа пород, объединяющая гавайиты, базаниты и фонотефриты позднемиоцен-раннеплиоценовых щитовых вулканических построек, выделяется своими порфировыми структурами и Pl-содержащим парагенезисом минералов вкрапленников (Pl+Ol+Cpx). Составы вкрапленников этой группы пород заключены в интервалах An<sub>64-48</sub>Or<sub>1-3</sub> (Pl),  $Fo_{76-55}$  (Ol) и Wo<sub>46-49</sub>Fs<sub>8-14</sub> (Cpx). Во вкрапленниках Ol содержатся включения низкохромистой Sp ( $Cr_2O_3$  1–5 мас. %) и TiMgt. Фонотефриты этой группы отличаются наличием включений в Ol пирротина (NiO 0.40–1.33 мас. %), вкрапленников и субфенокристаллов лейцита (Lc), а также микролитов и субфенокристаллов Ар (Cl 0.32–0.70, F 2.56–4.47 мас. %) и Ne (Ne<sub>81-89</sub> Ks<sub>7-11</sub> Qtz4-9).

Состав пород. Вулканические породы северо-западного фланга Дархатской впадины относятся к субщелочной и щелочной К-Na сериям и близки по составам к базальтам OIB типа (Ba/Nb=6.0–9.2, La/Nb=0.45–0.57). Все без исключения исследованные породы структуры имеют Ne-нормативный состав (Ne<sub>N</sub>=0.2–14.3 %).

Трахиандезибазальты позднеолигоценового этапа отличаются не только относительно более высокой кремнекислотностью, но и значительно более низкими





содержаниями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO, Sc и HREE. Для них также характерны более высокие концентрации TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sr, Zn, Ga и высокая степень фракционирования REE (La/Yb=27.2–30.2). На графиках нормированных концентраций составы трахиандезибазальтов демонстрируют относительное обеднение Zr и Hf.

Вещественные характеристики базальтоидов позднемиоцен-раннеплиоценового этапа вулканизма Дархатской впадины указывают на то, что все типы пород этого этапа обладают сходным между ними характером относительного распределения редких элементов на графиках нормированных концентраций. При этом с ростом щелочности пород от трахибазальтов до фонотефритов в них возрастают содержания TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, многих LILE (Rb, Ba), HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf) и радиоактивных элементов (Th, U), а также увеличивается степень фракционирования REE (La/Yb от 12.2 до 20.9). «Долинные» трахибазальты характеризуются повышенными концентрациями Co, Cr и Ni и более высокой магнезиальностью (Mg# 0.54–0.60).

Изотопные данные. Результаты изотопных исследований показывают, что так же, как и по петрогенным и редким элементам, базальтоиды структуры делятся на две главные группы составов. Трахиандезибазальты позднеолигоценового инициального этапа имеют несколько более высокие измеренные значения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr и Pb в сравнении с базальтоидами позднемиоцен-раннеплиоценового заключительного этапа (рис. 2). Изотопные характеристики Sr, Nd и Pb базальтоидов Дархатской впадины демонстрируют значимое смещение значений изотопных отношений во времени в направлении от относительно обогащенной мантии к деплетированной мантии MORB типа или составам перидотитовых включений из вулканических пород Монголии.



**Рисунок 2.** Изотопный состав (а) <sup>7</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd и (б) <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb вулканических пород северо-западного фланга Дархатской впадины.

Поля изотопных составов кайнозойских вулканических пород Монголии (пунктирные контуры) приведены по (Perepelov et al., 2020). Изотопные метки D-DMM, DMM, MORB, OIB приведены по (Iwamori, Nakamura, 2015), PREMA, EMI и EMII по (Hart et al., 1992). Метки средних изотопных





составов перидотитовых включений Центральной Монголии приведены по (Carlson, Ionov, 2019). Условные обозначения точек составов вулканических пород Дархатской впадины: 1 – трахибазальты раннеплиоценовых «долинных» лавовых толщ; 2 – гавайиты, 3 – фонтефриты и 4 – базаниты позднемиоцен-раннеплиоценовых щитовых вулканических построек; 5 – трахибазальты инициального позднеолигоценового этапа вулканической активности.

Обсуждение и заключение. Моделирование процессов плавления пироксенитов и перидотитов в системе La/Yb–Sm/Yb показало, что трахиандезибазальтовые расплавы инициального этапа могли быть сформированы при ~7–8 % плавлении эклогитового вещества или ~10–11 % Grt-содержащих пироксенитов, а трахибазальтовые расплавы могут быть образованы при ~2–3 % плавлении Grt-содержащих перидотитов.

Совокупность полученных геохронологических и изотопно-геохимических данных по кайнозойскому вулканизму северо-западного фланга Дархатской впадины дают возможность представить примерную модель развития. Формирование его трахиандезибазальтовых расплавов на инициальном позднеолигоценовом этапе могло происходить на предрифтовой стадии развития территории с вовлечением в область магмообразования вещества метасоматизированной мантии с участием Grt-содержащего пироксенитового или эклогитового компонента. Развитие вулканических процессов на этом этапе могло быть связано с подъемом вещества из астеносферной мантии. В последующем, примерно через 20 млн лет относительного покоя и с началом рифтогенной стадии развития вулканическая здесь Дархатской структуры активность возобновляется. Этот заключительный этап связан с проявлениями вначале гавайитовых, а затем с возрастанием трахибазальтовых образованных степени плавления И в результате магм, плавления Grt-содержащих перидотитов В области слабо декомпрессионного метасоматизированной литосферной мантии.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН по теме НИР № 0284-2021-0007.

## Литература:

Carlson R.W., Ionov D.A. 2019. Compositional Characteristics of the MORB Mantle and Bulk Silicate Earth Based on Spinel Peridotites from the Tariat Region, Mongolia // Geochim. Cosmochim. Acta 257, 206–223. https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.05.010.

Demonterova E.I., Ivanov A.V., Rasskazov S.V., Markova M.E., Yasnygina T.A., Malykh Y.M., 2007. Lithospheric Control on Late Cenozoic Magmatism at the Boundary of the Tuva-Mongolian Massif, Khubsugul Area, Northern Mongolia. Petrology 15 (1), 90–107. https://doi.org/10.1134/S0869591107010055.

Hart, S. R.; Hauri, E. H.; Oschmann, L. A.; Whitehead, J. A. 1992. Mantle Plumes and Entrapment: Isotopic Evidence // Science 256 (5056), 517–520. https://doi.org/10.1126/science.256.5056.517.

Ivanov A.V. Demonterova E.I.; He H., Perepelov A.B., Travin A.V., Lebedev V.A., 2015. Volcanism in the Baikal Rift: 40years of Active-versus-Passive Model Discussion. Earth-Science Reviews 148, 18–43. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.05.011.

Iwamori, H.; Nakamura, H. 2015. Isotopic Heterogeneity of Oceanic, Arc and Continental Basalts and Its Implications for Mantle Dynamics // Gondwana Res. 27 (3), 1131–1152. https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.09.003.

Logachev N.A., 2003. History and geodynamics of the Baikal rift. Russian Geology and Geophysics 44, 373-387.

Perepelov A., Kuzmin M., Tsypukova S., Shcherbakov Y., Dril S., Didenko A., Dalai-Erdene E., Puzankov M., Zhgilev A. 2020. Late Cenozoic Uguumur and Bod-Uul Volcanic Centers in Northern Mongolia: Mineralogy, Geochemistry, and Magma Sources // Minerals 10 (7), 612. https://doi.org/10.3390/min10070612.

Tsypukova S.S., Perepelov A.B., Demonterova E.I., Pavlova L.A., Travin A.V., Puzankov M.Y., 2014. Origin and Evolution of Neogene Alkali-Basaltic Magmas in the Southwestern Flank of the Baikal





Rift System (Heven Lava Plateau, Northern Mongolia). Russ. Geol. Geophys. 55 (2), 190–215. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.01.006.

Yarmolyuk V.V., Ivanov V.G., Kovalenko V.I., Pokrovskii B.G., 2003. Magmatism and Geodynamics of the Southern Baikal Volcanic Region (Mantle Hot Spot): Results of Geochronological, Geochemical, and Isotopic (Sr, Nd, and O) Investigations. Petrology 11 (1), 1–30.

## ПРИМЕНЕНИЕ ОТКРЫТЫХ ГИС ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ НА ОБНАРУЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ (ЗОЛОТО, МЕДЬ)

Чачанагова О.И.<sup>1</sup>, Блинов А.В.<sup>1, 2</sup>, Просекин С.Н.<sup>1, 2</sup>, Горячев Н.А.<sup>1, 3</sup>, Александров И.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, odemina@igc.irk.ru

<sup>2</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия, pros.sergey@igc.irk.ru.

<sup>3</sup>СВКНИИ им. Н.А.Шило ДВО РАН, г. Магадан, Россия, goryachev@neisri.ru

Современная геополитическая обстановка в нашей стране требует от геологической отрасли наращивания темпов увеличения минерально-сырьевой базы и сокращения сроков выполнения геолого-поисковых и разведочных работ, а также их удешевления без потери качества получаемых результатов. В то же время, по причине истощения легко открываемых месторождений, геолого-поисковые работы переходят в отдаленные и, зачастую, закрытые территории, увеличивая сложность поисков полезных ископаемых на таких территориях (Паршин, 2017). Повысить эффективность геологических работ возможно за счет использования современной научно-аналитической базы, которая с каждым годом становится более точной для определения рудных элементов и их спутников, что повышает результативность геохимических методов поисков. За счет внедрения современных ГИС технологий и совершенствования методик обработки геолого-геохимической, геофизической информации повышается оперативность проведения геолого-поисковых работ на обнаружение твердых полезных ископаемых (золото, медь), с последующими рекомендациями для постановки детальных поисковых и горно-буровых работ (Блинов, 2021; 2022).

В работе рассматривается результат комплекса геолого-геохимических работ, выполненных для одного из участков в Могочинском районе Забайкальского края, обусловленного сложными ландшафтно-геохимическими условиями. геолого-В структурном отношении площадь представляет собой фрагмент вулкано-плутонического пояса, развившегося на стыке Сибирского и Амурского геоблоков, и выделяется под названием Урюмского тектонического блока. В геологическом строении участка принимают участие конгломераты с прослоями аргиллитов и туфопесчаников, туфоконгломератобрекчии, туфоконгломераты, туфы и кластолавы трахиандезитов, трахиандезибазальтов, андезитбазальтов, трахибазальтов, трахидацитов андезитов, нерчинской серии укурейской свиты нижней подсвиты; граниты и дайки порфиров амуджиканского комплекса; порфировидные амфибол-биотитовые гранитоиды, дайки порфиров амананского комплекса; габбро гранитов, дайки И дайки габбро новоолекминского комплекса, биотитовые гранодиориты, биотитовые граниты, дайки гранитов олекминского комплекса (Ефремов, 2021).

На площади работ возможно обнаружение рудных объектов (Au, Ag)-Мо-Сu порфирового типа, связанных с эволюцией рудно-магматических систем, контролируемых амуджиканским гранитоидным массивом. Во время работ был применен многоуровневый комплекс методов обработки и визуализации полученных геолого-геохимических и геофизических данных, позволивший на площади работ спрогнозировать обнаружение таких рудных объектов.





Статистическая обработка аналитической информации выполнялась на основе принятых методик (Григорян и др., 1983) с усовершенствованиями (Соколов и др., 2005), а также комплексного многомерного анализа с целью выделения полиэлементных показателей, которые характеризовали геологические особенности рассматриваемого объекта. Разделение элементов по ассоциациям позволило районировать изучаемый участок по классам, различающимся по сочетаниям значений разных признаков в многомерном пространстве. Для геостатистической обработки и визуализации геохимических данных использовалось современное открытое программное обеспечение QGIS.

По результатам геолого-поисковых работ, перспективные участки выявлялись на основе комплексной оценки, исходя из геологической ситуации (прежде всего, по отношению к интрузивным телам и тектонической позиции с учетом данных геофизики), по данным штуфного опробования (прямые минералого-геохимические критерии, заключенные в закономерностях распространения минералов меди, молибдена, самородного золота и сопутствующих минералов цветных металлов и металлоидов, а также в данных прямого определения этих элементов). Комплексный геостатистический анализ для проб штуфного опробования с использованием полученных данных петрографического и минералогического исследований, а также общих представлений геологической обстановки, позволил выделить несколько типов руд на рассматриваемой территории. тип руд характеризуется постоянным присутствием повышенных Порфировый концентраций Мо (0.002–0.015 % – 20 проб), иногда W (до 0.0035 % – 8 проб), S (до 1.89 % - 10 проб), Cu (до 0.047 % - 11 проб) (рис. 1), Li (до 0.0105 % - 3 пробы), Ag (до 2.3 г/т - 3 пробы), а также единичными максимумами К (до 5.46 % – 2 пробы), Sb (до 0.0028 % – 1 проба). В целом, для этих руд характерна Mo-Cu-S-W (Li, Ag, K, Sb) ассоциация по частоте встречаемости повышенных концентраций в пробах.



Рисунок 1. График распределений нагрузок фактора 3 и 5 (вращение «варимакс»).







Рисунок 2. Прогнозно-геохимическая карта на медь с намеченными буровыми линиями



Рисунок 3. Прогнозно-геохимическая карта на золото с намеченными буровыми линиями

Золоторудная минерализация обладает гораздо более широким спектром повышенных концентраций элементов. Здесь выделяются повышенные концентрации





таких элементов как Ag (до 50 г/т, 13 проб), Te (до 7.8 г/т, 10 проб), Au (до 0.4 г/т, 8 проб), As (до 0,023 %, 8 проб), Pb (до 1 %, 7 проб), Mo (до 0.053 %, 7 проб), Bi (до 0,134 %, 6 проб), Zn (до 0.095 %, 6 проб), S (до 3.95 %, 6 проб), Cu (до 0.237 %, 5 проб), Sb (до 0.0367 %, 5 проб), W (до 0.0047 %, 4 пробы), K (до 5.12 %, 3 пробы), Li (до 0.0096 %, 3 пробы). Для этого типа руд установлена Ag-Te-Au-As-Pb-(Mo, Bi, Cu, Zn, Sb, W, K, S, Li) ассоциация.

По результатам многомерного анализа (кластерный и факторный анализы) были выделены две наиболее значимых ассоциации элементов, которые показывают значимые рудные ассоциации элементов. При этом в данном случае произошло разделение ассоциаций Au и Cu в разные факторы, что так же наблюдается по геологическим наблюдениям и данным штуфного опробования. В третий фактор входит Pb, Sb, Te, In, Bi, Au, Tl, Ag, As с собственными вкладами более 0,4. Данный набор элементов сопоставляется с кластерным анализом и соответствует периферии порфировой системы. В пятый фактор отдельной группой входят Cu, Mo, Te, Bi, W. Данный набор элементов также сопоставляется с кластерным анализом и соответствует центральной части порфировой системы. На графике распределений нагрузок фактора 3 и 5 (рис. 1) хорошо прослеживается разделение ассоциаций на группы, которые показывают взаимосвязи между значимыми элементами и их спутниками.

Многоуровневый комплекс методов обработки и визуализации полученных геологогеохимических и геофизических данных (морфология кровли интрузии по данным гравиразведки, зон распространения метасоматических преобразований и точек минерализации, а также данных по вторичным ореолам рассеяния), позволивший на площади работ спрогнозировать обнаружение рудных объектов (Au, Ag)-Mo-Cu порфирового типа, связанных с эволюцией рудно-магматических систем, контролируемых амуджиканским гранитоидным массивом.

По результатам полевых наблюдений в пределах рассматриваемой территории за счет комплексной геолого-геохимической оценки подтверждено наличие двух ореолов метасоматитов и рудных образований, которые можно ассоциировать с самостоятельными рудными объектами медного и золотого геохимических профилей. Выполнена оценка продуктивности геохимических аномалий. Для этого построены прогнозно-геохимические карты для Au, Cu, Mo, Ag. В качестве материала для построения карт использованы результаты многоэлементного факторного анализа, который выделил перспективные ореолы на золото-молибден-медную минерализации со спутниками, и ореолы интересующих элементов выше минимально-аномальных значений, выявленных на стадии описания основных характеристик и подсчета аномальных содержаний. Совместное картирование представленных ореолов позволило выявить перспективные зоны для оценки площадной продуктивности и прогнозных ресурсов и дать рекомендации по проведению дальнейших горно-буровых работ (рис. 2, 3).

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту IX.130.3.1. (0350-2019-0010).

#### Литература:

Паршин А.В., Просекин С.Н., Аузина Л.И., Блинов А.В., Костерев А.Н., Лоншаков Г.С., Усманова А.М., Шестаков С.А., Давыденко Ю.А. Геоинформационный подход к оценке ресурсной перспективности площадей (на примере месторождений подземных вод) // Геоинформатика. 2017. № 1. С. 11–20.

Блинов А.В., Будяк А.Е., Тарасова Ю.И., Папкин И.В., Ильченко В.О., Никулина А.А. Сравнительная оценка геохимических методов поисков по вторичным ореолам рассеяния (ВОР) в сложных ландшафтно-геохимических условиях Восточного Забайкалья. Инженерная и рудная геология. 2021.

Блинов А.В., Просекин С.Н., Чачанагова О.И., Будяк А.Е., Конев И.П. Комплексная геологогеохимическая оценка площадей на твердые полезные ископаемые с применением открытых ГИС// Сборник материалов конференции Инженерная и рудная геофизика 2022. С.161–168





Ефремов С.В., Спиридонов А.М., Горячев Н.А., Будяк А.Е. Эволюция Карийской рудномагматической системы (Восточное Забайкалье, Россия): опыт применения мелкомасштабной геохимической съемки. Геология рудных месторождений. (2021). 63 (3): 283–294.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО КАРБОНАТИТА С АПАТИТОВЫМ ПИРОКСЕНИТОМ ПРИ 650 °С И 1 КБАР

Чеботарев Д.А.<sup>1, 2</sup>, Козлов Е.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия, 4ebotarev@gmail.com <sup>2</sup>Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, kozlov\_e.n@mail.ru

Карбонатиты – малочисленные (>550 проявлений в мире), насыщенные летучими компонентами породы, состоящие из магматических карбонатов (>50 % по объёму), силикатов, оксидов, фосфатов, фторидов (Le Maitre, 2002; Wooley, Kjarsgaard, 2008). Как правило, карбонатитовые тела в магматических комплексах генетически ассоциированы с силикатными породами, которые могли образоваться из общего родительского расплава. Карбонатиты характеризуются повышенными содержаниями редкоземельных высокозарядных металлов, образующих первичные богатые рудные минерализации внутри карбонатитовых тел (в апатите, монаците, бастнезите, пирохлоре), либо во вмещающих породах – внутри контактовых ореолов фенитизации. С отдельными проявлениями карбонатитового магматизма связаны основные мировые экономически значимые месторождения – заключенные, главным образом, в корах выветривания по карбонатитам, либо в участках скопления рудных минералов в первичных карбонатитах или в областях, затронутых гидротермальными процессами. Однако не в каждом проявлении карбонатитов совпали условия для повышенного содержания этих рассеянных металлов. Помимо этого, ассоциирующие с карбонатитами силикатные породы содержат на порядки меньшие валовые количества этих элементов, хотя экспериментальные и натурные исследования показывают, что силикатная составляющая кристаллизуется раньше карбонатитовой, а экспериментальные исследования поведения редкоземельных элементов в расплавных силикатно-карбонатных системах показывают, что редкоземельные элементы предпочитают сегрегироваться в силикатную часть системы (расплав и минералы) (Veksler et al., 1998, 2012). Карбонатиты, в силу своей насыщенности летучими компонентами, являются довольно агрессивными агентами не только ко вмещающим породам, но и к ассоциирующим более ранним сингенетичным продуктам кристаллизации силикатных расплавов и даже собственным ранним минералам. Помимо этого, натурное изучение ранних событий, связанных с карбонатитовым магматизмом, осложняется чрезвычайно высокой склонностью карбонатитов к изменениям. В этой работе мы ставили цель проследить влияние состава карбонатитового расплава на распределение редкоземельных элементов формирование рудных минералов при моделировании И контакта карбонатитового расплава с силикатными минералами на ранних этапах формирования карбонатитов.

Для моделирования силикатной составляющей, в нижней части экспериментальных ампул из золота (диаметр 3 мм, стенка 2 мм) были уложены фрагменты кристаллов диопсида (50 мг) из клинопироксенитов щёлочно-ультраосновного массива Африканда (Кольская щелочная провинция). Поверх них были выложены фрагменты кристаллов апатита (60 мг) из карбонатитов щёлочно-ультраосновного массива Мушугай-Худуг (Монголия) в качестве распространенного раннего минерала как в карбонатитах, так и в ассоциированных силикатных породах. Оставшийся объём ампул заполнялся смесью химически чистых реактивов, моделирующих редкоземельные карбонатиты с различным типом щелочности и составом летучих (табл.) (60 мг). Эксперименты проводились в 214





гидротермальных автоклавах с системой быстрой закалки в ИГМ СО РАН (Новосибирск) при 650 °C, 1 кбар и продолжительностью 30 часов. После закалки образцы полировались и исследовались на электронном сканирующем микроскопе в ЦКП МИИ ИГМ СО РАН (Новосибирск).

Dog 0/	Составы карбонатитовых смесей								
Dec. 70	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7	К8	
CaO	50	50	50	50	50	50	50	38,56	
MgO	5	5	5	5	5	5	5	3,62	
FeO	3	3	3	3	3	3	3	2,17	
MnO	1	1	1	1	1	1	1	0,72	
Na <sub>2</sub> O		20		4,84				15,82	
$P_2O_5$			5					5,00	
$SO_2$				5				5,00	
S					2,50			1,81	
F						5		3,62	
Cl							5	3,62	
REE	1	1	1	1	1	1	1	0,72	
$CO_2$	41	21	36	31,17	38,50	36	41	19,33	
Итого	100	100	100	100	100	100	100	100	

Таблица. Составы экспериментальных смесей (вес. %)

Результаты анализов (рис.) показали, что полное плавление карбонатитовой смеси и формирование расплава, способствовавшего обмену компонентами между фазами, произошло в образцах, содержащих щёлочи (натрий) и фосфор – К2, К3, К4, К8. Расплав присутствует во всем объеме образцов, в т.ч. как пропитка в межзерновом пространстве фрагментов кристаллов диопсида и апатита. Новообразованные кристаллические фазы: кальцит, апатит, минералы РЗЭ (оксиды и фосфаты – форма и размер выделений не позволяют установить точный состав), оксиды железа, железо-марганцевые сульфиды.

В зернах апатита образовались каймы, обогащенные SrO до 6 мас. %. Пироксен претерпел значительные изменения. В образце К2 (с повышенным содержанием натрия) вокруг зерен пироксена образовалась заметная широкая зона Na-Ca карбонатного расплава, не содержащего кристаллических фаз. Зерна диопсида подверглись частичному распаду с образованием реакционной каймы, маркирующей исходные границы пироксенового зерна: на контакте с расплавом образовался титанистый магнетит, который сменяется зоной оливина и рудной редкоземельной фазы (предположительно, монацита). При этом редкоземельная фаза образует ореолы в виде расходящегося гало вокруг реликтов пироксена.

В образце К4 (с фосфатным лигандом) характер распада пироксена отличается: отсутствует широкая кайма распада, а в краевых частях зерен образовались каймы включений из монтичеллита, граната и магнетита. В образце К3 между зернами апатита образовались прожилки кремнезема, внутри которых произошли распад-растворение мелких фрагментов апатита и формирование монацита. В образце К8, наряду с кальцитом и железо-марганцевыми сульфидами, из расплава образовались железо-редкоземельные оксиды, а в межзерновом пространстве апатита – микронные глобулы монацита(?).

Полученные первые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что высоконатровые карбонатитовые расплавы способны разлагать более ранние тугоплавкие силикатные фазы с образованием новых силикатных фаз и высвобождением редких земель, осаждающихся фосфором. Безнатровые составы также могут объяснять происхождение в




карбонатитах кремнеземистых прожилков, обогащенных оксидами титана, железа, высокозарядных элементов, соединениями редких земель, а также происхождение гранатмонтичеллитовой ассоциации карбонатитовых вулканитов Контозера и их жерловой фации.



Рисунок. Изображения образцов после экспериментов в обратно рассеянных электронах.

Исследования проведены при поддержке гранта РНФ № 19-77-10039-П и базового проекта НИР ИГМ СО РАН № 0330-2016-0002.

## Литература:

Le Maitre RW (2002) Igneous rocks: a classification and glossary of terms. Cambridge University Press, Cambridge.

Veksler, I.V., Petibon, C., Jenner, G., Dorfman, A.M, Dingwell, D.B. Trace element partitioning in immiscible silicate and carbonate liquid systems: an initial experimental study using a centrifuge autoclave. J. Petrol. 39, 2095–2104 (1998).

Veksler, I.V., Dorfman, A.M., Dulski, P., Kamenetsky, V.S., Danyushevsky, L.V., Jeffries T., Dingwell, D.B. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts with implications to the origin of natrocarbonatite. Geochim. Cosmochim. Acta. 79, 20–40 (2012).

Woolley, A.R. Kjarsgaard, B.A. Carbonatite occurrences of the world: map and database. Geol. Surv. of Canada. 28 pages (1 sheet), 1 CD-ROM, doi:10.4095/225115 (2008).





# ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА НА ОБЪЕКТАХ РАЗМЕЩЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ И БЫТОВЫХ ОТХОДОВ (НА ПРИМЕРЕ Г. УЛАН-УДЭ)

Чередова Т.В.<sup>1, 2</sup>, Дорошкевич С.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия, cheredova-tv@yandex.ru, sv-dorosh@mail.ru <sup>2</sup>Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, г. Улан-Удэ, Россия.

Одной из экологических проблем урбанизированных территорий являются объекты размещения отходов (Филиппова и др., 2009; Schiopu A.-M. et al., 2010; Vaverková M.D. et al., 2018). В настоящее время к проектной документации по организации таких объектов предъявляются достаточно серьезные экологические требования: обоснование выбора места размещения отходов, разработка программы производственного экологического контроля и мониторинга, проекта рекультивации полигона (СП 320.1325800.2017). обязательно проходит стадии государственной экологической Документация И главгосэкспертизы, а зачастую, и общественной экологической экспертизы. Однако, на территории муниципальных образований уже имеется ряд функционирующих ранее объектов размещения отходов, рекультивация которых к настоящему времени не проведена. На территории г. Улан-Удэ к таким объектам относятся: свалка бытовых отходов п. Сотниково (закрыта в 2015 г.), свалка бытовых и строительных отходов п. Стеклозавод (закрыта в 2006 г.), свалка промышленных отходов п. Бабасанова (закрыта в 1989 г.), свалка золошлаковых отходов п. Площадка (частично рекультивирована, ожидается закрытие в 2023 г.). Нерекультивированные объекты захоронения отходов являются потенциальными источниками загрязнения окружающей среды, поэтому оценка их экологического состояния продолжает оставаться достаточно актуальной проблемой.

Объектом исследования являлись образцы грунтов, отобранных на территориях закрытых, но не рекультивированных объектов размещения отходов г. Улан-Удэ: свалки п. Сотниково, п. Стеклозавод, п. Бабасанова, п. Площадка. Образцы были отобраны непосредственно на теле свалок и на фоновых площадках послойно с верхних почвенных горизонтов в конце лета 2021 г. в соответствии с утвержденными методиками (Методические, 1999). В качестве фона выбраны незагрязненные участки за границами свалок с учетом розы ветров и орографических особенностей местности. Всего было отобрано 32 образца проб почвы/грунтов. Пробоподготовка включала в себя высушивание образцов, просеивание через сито с размером ячеек 1 мм и истирание навески до пудроподобного состояния в агатовой ступке. Содержание химических элементов в почве определяли с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на кристаллдифракционном спектрометре ARL Perform'X 4200 в ЦКП «Геоспектр» ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ). Результаты представлены по III категории качества при доверительной вероятности Р=95%. На основании соотнесения содержания химических элементов в почвах на свалках и фоновых участках, были рассчитаны коэффициенты концентрации (Кк) и суммарный индекс загрязнения почв (Z<sub>c</sub>) (табл.).

При установлении категории химического загрязнения почвы была использована следующая градация (Методические, 1999):  $Z_c < 16 - допустимая; Z_c = 16 - 32 - умеренно$  $опасная; <math>Z_c = 32 - 128 - опасная; Z_c > 128 - чрезвычайно опасная категория загрязнения. Результаты расчета суммарного индекса загрязнения почв показали, что отходы, накопленные в теле свалок, оказывают влияние на формирование химического состава грунта. Грунт с поверхности свалок содержит в своем составе Mo, Cd, Sn, Sb, W и ряд других элементов, не свойственных фоновым участкам. Степень химического загрязнения$ 





грунта на свалках зависит как от типа накопленных отходов, так и от периода времени с момента закрытия свалки.

**Таблица.** Пределы колебаний содержаний химических элементов (C<sub>min</sub>-C<sub>max</sub>, мг/кг), коэффициенты концентрации (K<sub>к</sub><sup>max</sup>) и суммарный индекс загрязнения почв (Z<sub>c</sub>) на территориях свалок г. Улан-Удэ.

D	Сотник	0B0	Стеклоз	авод	Бабасат	юва	Площа	дка
Элемент	C <sub>min</sub> -C <sub>max</sub>	$K_{\kappa}^{max}$	C <sub>min</sub> -C <sub>max</sub>	K <sub>k</sub> max	C <sub>min</sub> -C <sub>max</sub>	$K_{\kappa}^{max}$	C <sub>min</sub> -C <sub>max</sub>	K <sub>k</sub> max
Rb	58-140	1,44	85-131	1,11	64–110	1,08	105-111	1,12
Sr	492–576	1,34	431–598	1,13	238-1248	2,20	350-363	0,67
Y	20-25	1,00	13-22	1,05	19–32	1,55	22-24	1,00
Sc	8,7–13	1,00	8,0–14	1,46	10–16	1,40	10-11	1,00
Zr	162–288	1,17	155-264	0,97	172–456	2,71	255-266	1,17
Nb	8–21	1,43	6–16	0,99	10-20	1,54	12–13	1,00
Мо	2,9–5,7	5,65	н/о	_	2,8–21	21,47	н/о	-
Cd	2,8–3,1	6,24	н/о	_	9,1–45	89,82	н/о	—
In	н/о	_	9,0–11,0	7,53	5,6–7,0	4,68	н/о	—
Sn	н/о	_	н/о	_	13-229	228,98	н/о	—
Sb	6,0–6,7	1,00	н/о	_	5,7–47	47,11	н/о	—
Cs	8,0–9,8	6,51	н/о	_	11–22	14,51	8–10	6,80
Ba	590–961	1,26	762–2290	1,42	702–1264	1,59	800-807	0,86
Ce	48–96	2,37	250-263	1,96	42-85	2,12	н/о	—
V	39–84	0,97	61–78	1,02	64–131	1,81	68–72	0,84
Cr	24–79	1,38	34–44	0,92	50-451	9,93	33–36	0,67
Со	9–22	1,16	9–20	1,28	12–33	2,19	8-11	0,65
Ni	19–35	1,17	18–20	1,10	24–146	6,35	18–20	0,79
Cu	31–38	2,29	13–17	1,20	22-1447	77,01	20-21	0,87
Zn	46–269	4,62	40-86	1,23	78–3147	51,15	55-60	0,87
Ga	9–16	1,00	11–18	1,02	12-22	1,34	15–19	1,14
Cl	37–549	7,24	162–287	1,46	31–10527	95,29	45-50	0,94
As	7,0–7,8	0,76	4,0–4,9	2,47	5,9–11	5,43	7–8	1,37
S	622–6070	10,04	612–5329	8,58	239– 17203	19,97	250–292	0,37
Br	4–19	1,32	4,03–4,07	1,04	6–28	1,85	5,2–5,8	1,04
Hf	5,3–11	2,83	3,5–9,1	1,12	1,6–10	1,96	8,2-8,7	0,94
W	15–18	3,65	н/о	_	15-50	10,08	н/о	-
Pb	18–31	1,79	24–75	2,16	17–735	33,83	20-23	1,00
Th	4,8–20,1	1,82	18–20	1,11	5,7–19	2,53	8–10	0,86
U	5,9–6,9	1,67	3,0–3,2	0,83	3,9–13	2,13	4,0-4,4	0,88
Zc	47,12	2	31,16	6	714,6	51	4,85	
Кате-			VMonau	uo-	Unasel III	айно-		
гория	Опасн	ая	з мерен	л <b>у-</b> Эа	апоси	annu- 90	Допусти	мая
почв			Unatha	471	Unach	an		

Примечание: н/о – не обнаружен.

На «молодой» свалке бытовых отходов п. Сотниково поверхностный слой грунта характеризуется опасной степенью загрязнения ( $Z_c=47,12$ ),  $K_\kappa$  варьируются от 1,17 (Ni) до 10,04 (S), на «старой» свалке бытовых и строительных отходов п. Стеклозавод, грунт относится к умеренно-опасной категории загрязнения ( $Z_c=31,16$ ),  $K_\kappa$  варьируются от 1,02 (V, Ga) до 8,58 (S). Снижение химического загрязнения поверхностного слоя грунта на «старой» свалке может быть связано с отсутствием непосредственного контакта с отходами, и частично терригенной природой его формирования. Стоит отметить, что результаты анализа проб, послойно отобранных на свалке п. Стеклозавод, показали, что 218





химическое загрязнение грунта возрастает с глубиной, что свидетельствует о продолжающемся влиянии захороненных отходов. Поверхностный слой грунта на свалке промышленных отходов (п. Бабасанова), несмотря на продолжительное время с момента её закрытия, относится к чрезвычайно-опасной категории ( $Z_c = 714,61$ ),  $K_\kappa$  варьируются от 1,08 (Rb) до 228,98 (Sn). Высокие показатели суммарного индекса загрязнения почв свидетельствуют о значительном влиянии захороненных промышленных отходов, возможно содержащих в своем составе агрессивные химические вещества и элементы в подвижной форме, отражающиеся на химическом составе почв. Поверхностный слой грунта на свалке золошлаковых отходов был отнесен к допустимой категории загрязнения ( $Z_c=4,85$ ),  $K_\kappa$  варьируются от 1,04 (Br) до 6,80 (Cs), что связано с уже начавшимися рекультивационными работами на данном объекте размещения отходов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что отсутствие должной рекультивации объектов захоронения отходов приводит к химическому загрязнению почв в районе их размещения. Изученные объекты можно поставить в следующий ранжированный ряд по возрастанию степени загрязненности грунта: п. Площадка – допустимое загрязнение ( $Z_c=4,85$ ) < п. Стеклозавод – умеренно-опасное загрязнение ( $Z_c=31,16$ ) < п. Сотниково – опасное загрязнение ( $Z_c=47,12$ ) < п. Бабасанова – чрезвычайно-опасное загрязнение ( $Z_c = 714,61$ ). Для таких объектов целесообразна разработка программы производственного экологического контроля и мониторинга, которая позволила бы оценить зону их влияния на все компоненты окружающей среды. Анализ результатов мониторинга по комплексной программе может являться основой для разработки плана рекультивации свалок.

### Литература:

Методические указания 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России. 1999. 38 с.

СП 320.1325800.2017 Свод правил. Полигоны для твердых коммунальных отходов. Проектирование, эксплуатация и рекультивация. М.: Минстрой России. 2017. 12 с.

Филиппова, Л. А. Геохимическое влияние малых свалок на окружающую среду / Л. А. Филиппова, И. В. Юркова // Известия Сибирского отделения РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2009. № 1(34). С. 92–106

Schiopu A.-M., Gavrilescu M. Municipal solid waste landfilling and treatment of resulting liquid effluents // Environmental Engineering and Management Journal. 2010. Vol.9, № 7. P. 993–1019

Vaverková M.D., Adamcová D., Zloch J., Radziemska M., Boas Berg A., Voběrková S., Maxianová A. Impact of municipal solid waste landfill on environment – a case study //Journal of Ecological Engineering. 2018. Vol. 19, Iss. 4. P. 55–68

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД АРМЕНИИ

## Чернова И.Г., Панова Е.Г.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, irina.chernova2015@mail.ru

На территории Армении известны около 50 месторождений и проявлений углей, углистых и горючих сланцев, разведано более 16. В связи с их низким качеством они отбракованы как неперспективные на топливное сырье. Однако, твердые горючие ископаемые имеют и другую сторону – металлоносность. Алоян Г.П. и Алоян П.Г теоретически предсказали, а в последующем – практически доказали металлоносность терригенно-угленосных комплексов Армении.





Черносланцевые формации Армении представлены терригенно-углеродистыми и терригенно-карбонатно-углеродистыми отложениями – с переслаиванием маломощных пачек бурых углей, горючих сланцев, битуминозных углефицированных аргиллитов, песчаников и известняков. Общая мощность 60–120–200 м, комплексы прослеживаются на сотни метров. Почти везде отложения залегают на небольшой глубине и благоприятны для открытой добычи (Алоян и др., 2003).

Месторождения углеродсодержащих пород располагаются в виде 2 полос, протягивающихся с северо-запада на юго-восток (рис. 1). В данной работе рассматриваются 13 образцов углеродсодержащих пород из месторождений Джаджур, Бандиван, Нор-Аревик, Дилижан, Шамут, Иджеван, Джерманис триасового, среднеюрского, эоценового и плиоценового возраста, которые расположены в наиболее доступном месте и информативны с геологической точки зрения.



Рисунок 1. Геологическая карта Республики Армения (Kharzyan, 2005).

По результатам CHN анализа, потери массы при прокаливании и петрографических исследований образцы были разделены на следующие типы: угли ( $C_{opr} > 50$ %), черные сланцы ( $C_{opr} = 11-50$ %) и углисто-кремнистые сланцы ( $C_{opr} = 1-11$ %). Обломочная часть в породах представлена преимущественно кварцем, полевыми шпатами, слюдой. Также





присутствуют кварцевые и пиритовые прожилки, халькопирит, многочисленные кристаллы фрамбоидального пирита (рис. 2).



Рисунок 2. СЭМ-изображения фрамбоидального пирита и пиритовой жилки в углеродсодержащих породах (Ру – пирит).

Для определения степени катагенетической изменчивости ОВ углей и осадочных пород его содержащих в соответствии с ГОСТ 55659–2013 были выполнены измерения показателя отражения витринита (R<sub>0</sub>). Количество точек измерения показателя отражения витринита зависело от содержания и качества, находящегося в образце витринита. Все измерения произведены на приборе МСФ-30У (ОАО «ЛОМО»). Обработка данных производилась в программе «Spectra C Vsegei», разработанной в ОАО «ЛОМО». R<sub>0</sub> в исследуемых образцах варьирует от 0,50 до 0,68, что соответствует каменноугольной стадии метаморфизма по ГОСТ 59261–2020.

Для выявления благородных металлов и их элементов спутников на первом этапе производился рентгенофлуоресцентный анализ, после чего образцы с более высокими содержаниями благородных металлов анализировались методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Олейникова, 2015).

В таблице представлены средние содержания элементов-примесей в породах. Наибольшее содержание БМ в углисто-кремнистых сланцах – в месторождении Иджеван, в черных сланцах – в месторождении Нор-Аревик (нижняя часть разреза). В углях – в месторождении Джерманис (верхняя часть разреза).

Рассчитаны кларк концентрации, нормированные на М.П. Кетрис и Я.Э. Юдович (Ketris et al., 2009). Результаты представлены в виде спектров на рисунке ниже (рис. 3).

Таким образом, наиболее перспективными месторождениями для дальнейшего изучения являются:

В углисто-кремнистых сланцах Au и Ag месторождение Иджеван ассоциация микроэлементов Au<sub>30</sub> – As<sub>11</sub> – Ag<sub>11</sub> – Pb<sub>7</sub> – Co<sub>6</sub> – Sb<sub>4</sub> – Cd<sub>4</sub> – Pt<sub>3</sub> – Pd<sub>2</sub>, МПГ – месторождение Дилижан – Co<sub>13</sub> – Pd<sub>11</sub> – Cd<sub>5</sub> – Sb<sub>3</sub> – Pt<sub>3</sub>.

В черных сланцах Au и Ag месторождение Нор-Аревик ассоциация микроэлементов Au<sub>30</sub> - Co<sub>19</sub> - Pt<sub>3</sub> - Ag<sub>2</sub> - Pd<sub>2</sub>, МПГ – месторождение Джерманис – Pd<sub>20</sub> - Co<sub>6</sub> - Pt<sub>6</sub> - Cd<sub>3</sub>.

В углях Au, Ag и МПГ месторождение Джерманис ассоциация микроэлементов Со $_{37}$  – Au $_{14}$  – Pt $_3$  – Pd $_2$  – Ag $_2.$ 

Автор выражает благодарность Волковой Галине Михайловне и Павловой Милане Александровне. Работа была выполнена в ресурсных центрах СПбГУ "Микроскопии и микроанализа", "Методы анализа состава вещества", "Рентгенодифракционные методы исследования".



Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ г. Иркутск, 21–25 ноября 2022 г.





Рисунок 3. Спектры элементов-примесей углеродсодержащих пород.

Месторождение, порода (N)	Au	Ag	Pt	Pd	Re	As	Co	Pb	Sb	Cd
Бандиван, ЧС (1)	0.004	0.030	0.001	0.023	0.005	55	268	20	1	20
Бандиван, УКС (1)	0.004	0.040	0.001	0.002	0.005	12	84	24	1	56
Джаджур, У (1)	0.005	0.063	0.001	0.001	0.004	1	31	1	1	1
Джаджур, ЧС (2)	0.004	0.056	0.003	0.012	0.004	1	1	20	1	23
Нор-Аревик, ЧС (2)	0.107	1.225	0.002	0.002	0.022	15	194	16	1	58
Дилижан, УКС (1)	0.004	0.076	0.003	0.011	0.005	9	240	14	16	23
Иджеван, УКС (2)	0.146	10.250	0.001	0.001	0.031	234	81	157	15	28
Джерманис, У (1)	0.100	1.800	0.003	0.002	0.042	14	704	14	1	1
Джерманис, ЧС (2)	0.005	0.085	0.003	0.016	0.004	72	252	27	1	10

Таблица. Среднее содержание элементов-примесей в породах (ppm).

**Примечание:** N – количество образцов. ЧС – чёрный сланец, УКС – углисто-кремнистый сланец, У – уголь.

### Литература:

Алоян, П. Г., Алоян, Г. П. Металлоносность черносланцевых (терригенно-углеродистых) комплексов Армении // Известия НАН РА, Науки о Земле. 2003. LVI (3), С. 8–13.

Олейникова, Г.А., Кудряшов, В.Л., Вялов, В.И., Фадин, Я.Ю. Особенности анализа микроэлементов в бурых углях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Химия твердого топлива. 2015. №2, С. 51–58.

Ketris, M. P., Yudovich, Y. E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. 2009. 78(2), 135–148 p.

Geological map of Republic of Armenia. Scale 1:500000. 2005. Editor H. Sagsyan. Author Ed. Kharzyan / Ministry of nature protection of Republic of Armenia. URL: http://neotec.ginras.ru/neomaps/M005\_Armenia\_2005\_Geology\_Geologicheskaya-karta-respubliki armeniya.html





# ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОСТАВА ГЛУБИННЫХ КСЕНОЛИТОВ ШПИНЕЛЕВЫХ ПЕРИДОТИТОВ ИЗ ПОЗДНЕКАЙНОЗОЙСКИХ БАЗАЛЬТОВ НА ВУЛКАНАХ ШИЛИЙН-БОГД И АЧАГИЙН-ДУШ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ МОНГОЛИИ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО КОМПОНЕНТА ПРОТОМАНТИИ

**Чувашова И.С.<sup>1, 2</sup>, Рассказов С.В.<sup>1, 2</sup>, Ясныгина Т.А.<sup>1</sup>, Саранина Е.В.<sup>1, 3</sup>** <sup>1</sup>Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия. chuvashova@crust.irk.ru <sup>2</sup>Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия <sup>3</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

Новейший геодинамический этап Азии характеризуется вулканизмом, отражающим последние 90 млн лет эволюции Земли, которая привела к ее современному состоянию (Рассказов, Чувашова, 2013). Начало новейшего геодинамического этапа совпало во времени с осложнением в ее орбитальном вращении около 86–85 млн лет назад (Ma et al., 2017). Результатом явилось глубокое возбуждение протомантии, которое нашло выражение в геохимических характеристиках излившихся базальтов. По изотопным отношениям ураногенного Pb определены источники LOMU (низкого  $\mu = ^{238}U/^{204}Pb$ ) и ELMU (повышенного  $\mu$ ), соответствующие времени существования гадейского магматического океана. На диаграмме  $^{207}Pb/^{204}Pb - ^{206}Pb/^{204}Pb$  получены тренды фигуративных точек базальтов из источников ранней Земли, вписывающиеся в наклоны геохрон возрастного интервала 4.54–4.44 млрд лет (Rasskazov et al., 2020; Chuvashova et al., 2022; Чувашова и др., 2022).

В настоящем сообщении материал протомантии устанавливается в глубинных включениях из базальтов вулкана Шилийн-Богд Даригангского вулканического поля.

Этот вулкан находится несколько севернее субширотной зоны высоко-Mg вулканизма Авгойт-Ула – Сэнджитийн-Ундэр (или в ее краевой части) (Чувашова и др., 2012). Он представляет собой самую высокую шлако-лавовую вулканическую постройку Даригангского поля (абс. высота 1760 м) – священное место паломничества монголов. В базальтах пьедестала постройки отобраны крупные полиминеральные глубинные ксенолиты, в ее шлаках и базальтах – мелкие глубинные ксенолиты, ассоциирующиеся с мегакристаллами анортоклаза и глиноземистого авгита.

Микроэлементы пород анализировались методом ИСП-МС (Ясныгина и др., 2015) (пробоподготовка Е.В. Сараниной) с использованием масс-спектрометра Agilent 7500се ЦКП «Ультрамикроанализ» Лимнологического института СО РАН (аналитик А.П. Чебыкин). Состав минералов определялся на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 фирмы Jeol (Япония) в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (аналитик Л.Ф. Суворова). Петрогенные оксиды пород определялись в ИЗК СО РАН по методике (Сизых, 1985) (химики-аналитики Г.В. Бондарева и М.М. Самойленко).

По результатам определений петрогенных оксидов и микроэлементов в глубинных ксенолитах безгранатовых перидотитов из базальтового пьедестала и шлако-базальтовой постройки породы разделились на группы по степени обеднения—обогащения и влиянию граната на их компонентный состав. Установлены процессы обеднения перидотитов с образованием реститов, метасоматоза с обогащением пород легкими редкоземельными элементами (РЗЭ) и смешения обедненных и обогащенных компонентов перидотитов с общим мантийным компонентом (ОМАК). Максимально близки к нему реститовые ксенолиты группы 1. Эта группа имеет слегка обедненные спектры РЗЭ и дает небольшое смещение относительно состава первичной силикатной мантии (Jagoutz et al., 1979; Крёнер и др., 1987) с возрастанием Mg/Si и понижением Al/Si. Породы других групп ксенолитов из базальтов вулкана Шилийн-Богд имеют признаки существенного обеднения в результате





частичного плавления, выраженного в возрастании Mg/Si и снижении Al/Si, а также существенного обогащения легкими РЗЭ, включая La.

На диаграмме (La/Yb)<sub>n</sub> – Yb<sub>n</sub> фигуративные точки пород глубинных ксенолитов из базальтов вулкана Шилийн-Богд образуют лучи, расходящиеся из общего центра: (La/Yb)<sub>n</sub>=1, Yb<sub>n</sub>=1.6 (рис.). Фигуративные точки пород распределяются относительно общего состава в три квадранта, начиная от составов, обедненных La. В квадрант I протягивается тренд 1 относительного снижения (La/Yb)<sub>n</sub> (обеднения пород) с относительным возрастанием Yb<sub>n</sub> (проявление гранатоподобного эффекта). В квадранты II и III от общего состава протягиваются тренды относительного возрастания (La/Yb)<sub>n</sub> (обогащения пород) с относительным возрастанием Ybn (тренды 2a, 2б и 2в проявления гранатоподобного эффекта) и снижением Ybn (тренд 3 отсутствия гранатоподобного эффекта). В квадранте IV фигуративные точки глубинных ксенолитов из базальтов вулкана Шилийн-Богд отсутствуют. На диаграмме Mg/Si – Al/Si (диаграмма не показана) точки глубинных ксенолитов из пьедестала вулкана Шилийн-Богд образуют тренд от первичного состава силикатной Земли с возрастанием отношения Mg/Si и снижением отношения Al/Si. Такой тренд предполагает образование реститов, в которых спектры РЗЭ должны меняться от близких хондритовому составу до обедненных легкими РЗЭ. Однако породы ксенолитов с повышенными Mg/Si и пониженными Al/Si не только обеднены легкими РЗЭ, но и обогащены ими.



Рисунок. Диаграмма (La/Yb)<sub>n</sub> – Yb<sub>n</sub> глубинных перидотитовых ксенолитов из базальтов вулкана Шилийн-Богд.

Цифрами в кружках обозначены тренды точек, исходящие из общего центра. В квадранте II выделяется группа 2 (2a, б, в), разделяющаяся на подгруппы 2a, 2б и 2в. В этом же квадранте штриховой линией выделено фигуративное поле и косой чертой помечены значки шести глубинных ксенолитов, отобранных из шлако-лавовой вулканической постройки, значки без косой черты – ксенолиты из базальтового пьедестала вулкана. Для нормирования использован состав хондрита (McDonough, Sun, 1995).

Составы глубинных нодулей из пирокластики вулканического конуса Ачагийн-Душ, представленные в работах (Wiechert et al., 1997; Kononova et al., 2002; Глебовицкий и др., 2007), подразделяются на диаграмме (La/Yb)<sub>n</sub> – Yb<sub>n</sub> на две контрастные группы пород обедненного и обогащенного состава. Фигуративные точки распределяются главным 224





образом в квадранты I и III и сходящихся трендов не образуют. На диаграмме Mg/Si – Al/Si фигуративное поле обедненных пород вулкана Ачагийн-Душ ((La/Yb)<sub>n</sub><1) соответствует реститам, близким по составу к первичной силикатной мантии Земли со слабым возрастанием Mg/Si и снижением Al/Si. Фигуративное поле обогащенных пород (высокое (La/Yb)<sub>n</sub>) на диаграмме Mg/Si – Al/Si продолжает реститовый тренд с возрастанием Mg/Si и снижением Al/Si.

Имеется потенциальная возможность интерпретации состава ОМАК как флюидной добавки в литосферу материала протомантии, поскольку ее компоненты присутствуют в источниках базальтов новейшего геодинамического этапа. Соответственно, ОМАК глубинных перидотитовых ксенолитов из базальтов вулкана Шилийн-Богд рассматривается как поздняя флюидная примесь, просочившаяся в литосферный материал. Отсутствие редкоземельных трендов смешения перидотитов из пирокластики вулкана Ачагийн-Душ предполагает отсутствие ОМАК в глубинных породах под этим вулканом. В области захвата ксенолитов под вулканами Шилийн-Богд и Ачагийн-Душ глубинные перидотиты различались по глубине, составу и условиям проявления.

### Литература:

Глебовицкий В.А., Никитина Л.П., Салтыкова А.К., Пушкарев Ю.Д., Овчинников Н.О., Бабушкина М.С., Ащепков И.В. Термальная и химическая неоднородность верхней мантии Байкало-Монгольского региона // Петрология. 2007. Т. 15, № 1. С. 61–92

Крёнер А., Хенсон Г.Н., Гудвен А.М. (ред.). Геохимия архея: перевод с англ. М.: Мир, 1987. 315 с.

Рассказов С.В., Чувашова И.С. Глобальное и региональное выражение новейшего геодинамического этапа // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол. 2013. Т. 88, № 4. С. 21–35.

Сизых Ю.И. Общая схема химического анализа горных пород и минералов. Отчет. Институт земной коры СО АН СССР. Иркутск, 1985. 50 с.

Чувашова И.С., Рассказов С.В., Саранина Е.В. <sup>207</sup>Pb-<sup>206</sup>Pb возраст источников позднекайнозойских вулканических пород коро-мантийного перехода в соотношении с возрастом офиолитов и древних блоков, экспонированных на поверхности коры: трансект Китой–Байдраг Байкало-Монгольского региона // Геология и окружающая среда. 2022. Т. 2, № 2. С. 61–90.

Чувашова И.С., Рассказов С.В., Ясныгина Т.А., Михеева Е.А. Высокомагнезиальные лавы Даригангского вулканического поля, Юго-Восточная Монголия: петрогенетическая модель магматизма на астеносферно-литосферной границе // Geodynamics & Tectonophysics. 2012. Т. 4. С. 385–407. doi: 10.5800/GT-2012-3-4-0081

Ясныгина Т.А., Маркова М.Е., Рассказов С.В., Пахомова Н.Н. Определение редкоземельных элементов, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Ti в стандартных образцах серии ДВ методом ИСП-МС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 2. С. 10–20.

Chuvashova I. Rasskazov S., Sun Yi-min, Yasnygina T., Saranina E. Lateral change of ELMU–LOMU sources for Cenozoic volcanic rocks from Southeast Mongolia and North China: Tracing zonation of solidified Hadean magma ocean // EGU22-6724. EGU General Assembly Abstracts. 2022.

Jagoutz E., Palme H., Baddenhausen H. et al. The abundences of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules // Sci. Conf. 1979. N 10. P. 2031–2050.

Kononova V.A., Kurat G., Embey-Isztin A., Pervov V.A., Koebrel C., Brandstätter F. Geochemistry of metasomatised spinel peridotite xenoliths from the Dariganga Plateau, south-eastern Mongolia // Mineralogy and Petrology. 2002. V. 75. P. 1–21.

Ma C., Meyers S. R., Sageman B.B. Theory of chaotic orbital variations confirmed by Cretaceous geological evidence // Nature. 2017. V. 542. P. 448–470. doi:10.1038/nature21402

McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.

Rasskazov S., Chuvashova I., Yasnygina T., Saranina E. Mantle evolution of Asia inferred from Pb isotopic signatures of sources for Late Phanerozoic volcanic rocks // Minerals 2020, 10 (9): 739; doi:10.3390/min10090739





Wiechert U., Ionov D.A., Wedepohl K.H. Spinel peridotite xenoliths form the Atsagin-Dush volcano, Dariganga lava plateau, Mongolia: a record of partial melting and cryptic metasomatism in the upper mantle // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. V. 126. P. 345–364.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ВЕЩЕСТВА ПОЧВ СВИРСКОЙ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННОЙ ТЕРРИТОРИИ – КАНДИДАТОВ В СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Шакирова А.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Суслопаров Д.А., Пастухов М.В. Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, shakirova@igc.irk.ru

Уникальный компонент экосистем – почва – является важным звеном в трофических цепях «почва-растение-человек» и «почва-растение-животное-человек». Для оценки безопасности состояния окружающей среды И здоровью населения проводят геоэкологический мониторинг химического состава почв, а для оценки плодородия определяют агрохимические показатели. Достоверность таких исследований базируется на получении большого объема аналитических данных, надежность которых может быть применением анализе стандартных образцов гарантирована В (CO)состава, соответствующих по матрице объекту, т.е. типу почвы. СО – это вещество, достаточно однородное и стабильное по отношению к одному или нескольким определенным свойствам, для того чтобы его использовать в соответствии с назначением в измерительном процессе (ГОСТ ISO Guide 35-2015). Список существующих в РФ стандартных образцов почв разной степени техногенной нагрузки весьма ограничен. Поэтому представляет интерес разработка СО почв Свирской природно-техногенной территории, загрязненной в 1934–1949 годах отходами производственной деятельности Ангарского металлургического завода (Хуснидинов и др., 2014; Шенькман, 2016; Бутырин и др., 2017). Вариации содержаний токсичных металлов (Hg, Pb, Ag, Bi, Cd и др.) и металлоидов (As, Sb) в почвах региона превышают ПДК до 500 раз. После рекультивации 2012 года территория завода находится в запустении и покрыта чахлой растительностью. В зоне более 5 км наблюдается луговое разнотравье, которое используют для сенокоса и выпаса скота, что свидетельствует о достаточном плодородии почв при наличии высоких содержаний загрязнителей. В СО почв из разных зон Свирской природно-техногенной территории будут одновременно аттестованы биофильные и токсичные элементы, а также формы их присутствия, что необходимо для их универсального применения при оценке безопасности и плодородия почв. Разработка СО почв осложнена высокой гетерогенностью и пространственной изменчивостью исходного материала. Одним из обязательных этапов приготовления отобранного вещества СО является достижение однородности распределения элементов и их соединений во всех его частях. Поэтому целью работы стало изучение однородности приготовленного вещества почв – кандидатов в СО, которое было отобрано в зонах с разной техногенной нагрузкой Свирской природно-техногенной территории.

Для приготовления вещества СО были отобраны большеобъемные пробы почв в окрестностях г. Свирска (Черемховский р-н, Иркутская область). Почвообразующие породы представлены элювием известняков и делювием песчаников. Фоновая, наименее загрязненная почва СВ-6 представляет собой чернозем, отобранный в 8.5 км ниже по течению р. Ангары от г. Свирска. Аллювиально-луговая почва СВ-1 отобрана на левом берегу Братского водохранилища (примерно в 100 м от уреза воды) на восточном пологом склоне в южной оконечности г. Свирска.

Почва – полифункциональная гетерогенная система, в состав которой входят минеральные и органические соединения. Качественная и количественная геохимическая характеризация почв включает аналитическую информацию о минеральном





(вещественном) и гранулометрическом составах, валовых содержаниях макро- и микроэлементов. Агрохимическое описание (агрохимические показатели) включает концентрации органических соединений, форм нахождения элементов, pH и другие установленные или рассчитанные величины. Для определения этих показателей применяются современные методы химического анализа, которые оперируют навесками от нескольких граммов до десятков миллиграммов. Для этого необходимо, чтобы вещество СО, как минимум на 80 %, имело размер частиц менее 0.08 мм (Лонцих, Петров, 1988), а представительная масса СО не превышала 0.1–0.2 г (Васильева и др., 2015). Поэтому процедуры приготовления материала СО (измельчение и гомогенизация) должны обеспечить однородность распределения разнообразных по составу и твердости минеральных фаз как потенциально токсичных элементов и их форм нахождения, так и элементов и их форм, отвечающих за плодородие почвы.

Для измельчения и гомогенизации использовали барабанно-шаровую мельницу ШМ (ВИМС, Россия), вибрационную микромельницу КМ-1(MLW, Германия), лабораторный дисковый истиратель ЛДИ-65 (ВИБРОТЕХНИК, Россия). Распределение частиц по размерам выполнено ситовым анализом на наборах сит (Fritsch, Германия) в ручном режиме и на виброколонне Analysette-3 (MLW, Германия), а также на лазерном дифракционном анализаторе HELOS/RODOS (Sympatec GmbH, Германия).

После сушки в проветриваемом помещении и удаления включений (камней, остатков растений и т.д.) проб почвы просеивали через сито диаметром 2 мм; затем разделение ситованием делили на фракции мелкую (<0.08 мм) и крупную (>0.08 мм), которую затем поэтапно измельчали. Схемы приготовления CB-6 и CB-1 отличались по числу и времени этапов измельчения и гомогенизации (перемешивания), т.к. фракции разной размерности отличались по минеральному составу.

Однородность распределения элементов после каждого цикла измельчения и гомогенизации контролировали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом (ΦP.1.31.2020.36185, 2019). Использовали схему однофакторного дисперсионного анализа (P×J = 10×20) согласно (ГОСТ 8.531-2002). Из 20-и случайно отобранных банок усредненного материала СО анализировали по 10 навесок порошка в условиях повторяемости. Расчёты выполнены для измеренных интенсивностей спектральных линий 31 элемента в условиях методики (ФР.1.31.2020.36185, 2019). Расчет массы наименьшей представительной пробы почв СВ-1 и СВ-6 выполнен по результатам анализа навесок 50, 75, 100, 120 и 150 мг. Влияние неоднородности распределения элемента внутри каждой банки оценивали по критерию «ничтожной погрешности», между разными банками – по критерию Кохрена (ГОСТ 8.531-2002). Значения относительного среднеквадратичного отклонения (оско) результатов анализа, характеризующие однородность распределения в веществе почвы СВ-1 биофильных и токсичных элементов составили 3-7% отн. для навески 0.15 г (рис.). Гранулометрический состав приготовленных порошков почв СВ-1 и СВ-6 приведен в (табл.).

Экспериментально подобраны схемы измельчения и гомогенизации вещества почв Свирской природно-техногенной территории, которые обеспечили получение порошков, состоящих более чем на 80 % из частиц размером менее 0.08 мм, что согласуется с требованиями современных методик анализа. По результатам атомно-эмиссионной спектрометрии методом однофакторного дисперсионного анализа определены характеристики однородности распределения в почвах 31 элемента, которые будут учтены при определении аттестуемых содержаний макро- и микроэлементов.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле».







Рисунок. Экспериментальные оценки однородности распределения элементов (оско, %) в зависимости от номера цикла гомогенизации: а – для биофильных элементов, б – для токсичных элементов.

**Таблица.** Массовые доли фракций (%) частиц материала почв – кандидатов в СО по данным метода лазерной дифракции.

Понра		Крупность част	иц фракции, мм	
почва	-0.04	+0.040.05	+0.050.08	+0.08
<b>CB-6</b>	81.6	2.2	4.8	11.4
<b>CB-1</b>	88.36	3.76	5.96	1.92

#### Литература:

Бутырин М.В., Хуснудинов Ш.К., Сосницкая Т.Н., Заманщиков Р.В. Оценка опасности загрязнения окружающей природной среды тяжелыми металлами в условиях Иркутской области // Плодородие. 2017. Т. 99. № 6. С. 45–48.

Васильева И.Е., Бусько А.Е., Шабанова Е.В., Таусенев Д.С., Землянко П.В., Забанов Ю.А., Манохина С.Н. Гранулометрические составы и представительные навески вещества стандартных образцов золы углей // Аналитика. 2015. № 5. С. 60–73.

ГОСТ ISO Guide 35-2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2017. 59 с.

ГОСТ 8.315-2019 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. М.: Стандартинформ, 2019. 39 с.

ГОСТ 8.531-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. Издание официальное. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 12 с.

Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение. 1988. 277 с.

ФР.1.31.2020.36185. Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектрометрии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. ИГХ СО РАН, 2019. 42 с.

Хуснидинов Ш.К., Сосницкая Т.Н., Бутырин М.В., Заманщиков Р.В. Оценка загрязнения почвенного покрова тяжелыми металлами и мышьяком МО г. Свирск Иркутской области // Вестник БГСХА им. В.Р. Филиппова. 2014. Т. 34. № 1. С. 45–50.

Шенькман Б.М. Свирский отвал арсенопиритового концентрата и его влияние на водные объекты // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология. 2016. № 2. С. 121–132.





## АКЦЕССОРНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ДОКЕМБРИЙСКИХ АМФИБОЛИТОВ И СОПРЯЖЕННЫХ С НИМИ КИСЛЫХ ПОРОД КОЗЛИНОГОРСКОГО РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ (УФАЛЕЙСКИЙ БЛОК, СРЕДНИЙ УРАЛ)

## Шардакова Г.Ю., Белковский А.И., Леонова Л.В. ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, shardakovagalina@mail.ru

Редкие металлы (PM) и редкоземельные элементы (P3Э) являются важным стратегическим сырьем, потребность в котором никогда не снижается. Формирование их месторождений, большей частью, связано с гранитным, щелочным и карбонатитовым магматизмом, а также метасоматическими процессами. PM и P3Э в качестве дополнительных компонентов входят также в состав других типов месторождений, поэтому геодинамические обстановки нахождения их рудопроявлений весьма разнообразны. Закономерности их локализации в пределах Уральского орогена подробно рассмотрены в работах (Глубинное..., 1991; Редкометалльная..., 2000; Золоев и др., 2004).

Объект наших исследований расположен на Среднем Урале, в западной части Уфалейского блока (УБ), который является структурой с древним основанием, фрагментом Восточно-Европейской платформы, наряду с другими блоками, сосредоточенным в зоне аккреции с более восточными и С-В (пояс тиманид) структурами (Глубинное..., 1991; Пучков, 2010; Белковский и др., 2018; Шардакова, 2016 и др). В УБ широко развиты метаморфические и магматические породы разного состава и возраста, иллюстрирующие сложную тектоно-термальную историю его развития. В западной части УБ известно три рудопроявления РМ (Золоев и др., 2004). Два из них (Сергачинское и Тахтинское) изучены довольно подробно, третье – Козлиногорское или Козловогорское (написание варьирует) было открыто и в 1969–1990 гг изучалось А.И. Белковским, И.Н. Локтиной; но с помощью современных методов уточнение особенностей его петрогеохимии и минералогии начато нами сравнительно недавно. Рудопроявление расположено на контактах субщелочных сиенитов и гранитов(А-тип) с докембрийскими (Шардакова, 2016) метаморфическими породами (ортоамфиболитами, хлорит-серицит-альбитовыми сланцами) и в зонах развития так называемых «плагиоклазитов» – биотит-кварц-плагиоклазовых пород, генезис которых не вполне ясен (альбититы?). На контактах с гранитоидами развита фенитизация. Zr- и Nbминерализация охарактеризована, главным образом, в сиенитах и фенитах (Редкометалльная..., 2000; Белковский и др., 2018; Тевелев и др., 2015), в других породах исследована слабо. Общая ситуация сильно осложнена тектоникой и неодноактными процессами метаморфизма, поэтому наиболее достоверную информацию о генетическом родстве образований и их потенциальной рудоносности можно получить только на основе детального анализа состава пород И минералов. Некоторые минералогопетрогеохимические данные и современные анализы пород на малые элементы приведены в работах (Белковский, 2011; Белковский и др., 2018). Новые данные, полученные недавно, комментируются ниже.

Поведение РЗЭ в породах, слагающих Козлиногорское проявление, приведено на рисунке 1. Амфиболиты (гастингсит+An<sub>20-25</sub>) по распределению они приближаются к OIB, что косвенно может указывать (как предполагалось ранее (Белковский и др., 2018) на участие плюмового компонента в субстрате. Сумма РЗЭ в них 70–180 г/т, аномалия Еu варьирует в интервале негативных значений; породы обеднены K, Cs, Th, U, обогащены Ti, Y, Nb, Zr по сравнению с плагиоклазитами. Последние (An<sub>20-25</sub> +An<sub>2</sub>-+биотит+кварц±кпш) имеют низкие содержания РЗЭ (7–20 г/т), позитивную аномалию Eu за счет преобладания в составе плагиоклаза, и выраженную положительную аномалию Ce. Аналитическая ошибка исключается (проведена проверка); имеет место минералогический контроль





такого поведения. Изучение состава акцессорных минералов в указанных выше двух типах пород производилось на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA LMS (S6123) с ЭДС-приставкой X-Max (800 mm2) в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.



**Рисунок 1.** Нормированное к хондриту (Sun, McDonough, 1989) распределение РЗЭ в породах Козлиногорского проявления РМ.

В амфиболитах распространен титанит (зерна 100 мкм – 2 мм), содержащий 0,2–0,3 % V, до 0,2 % Nb, 0,6–0,7 % Ce; эпидот (50–300 мкм и более), причем зерна одной генерации не содержат РЗЭ, а другой – несут 9–12 вес. % ЛРЗЭ; циркон (50–200 мкм), в котором фикси-руются следующие элементы (вес. %): Nb – 0,3–0,8, Hf – 0,8–2, Y до 1,2 (ксенотимовый компонент), Th – 0,5–3, U до 0,4. Апатит (50 мкм – 1 мм) в амфиболитах часто находится в парагенезисе со сфеном и эпидотом, содержит до 1 вес. % Sr. Рудная ассоциация включает магнетит (примеси – Co, Ni, Zn), рутил (Nb, Mn), ильменорутил (V, Co, Mn).

Акцессории в плагиоклазитах разнообразны (рис. 2); РМ-минерализация преимущественно представлена минералами, содержащими Се.





Большим распространением пользуется обогащенная им разновидность эпидота – согласно номенклатурам (Armbruster et al., 2006; Варламов и др., 2019), отвечающая алланиту-Се (26–37 % Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Порой он образует неправильной формы зёрна, на BSE-изображениях имеющие пятнистый облик, центр таких зерен тёмный, каймы – более светлые. Формально ядерные части не отвечают формуле какого-либо минерала (ближе всего – к меланоцериту, но наличие бора в системе не доказано). Из них, по-видимому, вынесены часть SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, минералы превращены в гидратированные разности, которые содержат до 63 вес. % Се<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для темных участков характерна корреляция содержаний РЗЭ





не с Са, а с Na; при этом в таких образцах плагиоклазитов и потенциальные носители РЗЭ, Са-содержащие минералы (эпидот, сфен) практически чисты от них, что также может косвенно указывать на иную схему изоморфизма в системе. Изоморфизм РЗЭ с Na — явление нечастое (характерно для лопарита, пирохлора, эвдиалита например) и, как правило, реализуется в минералах с крупными полостями в структурах. И.В. Пеков (2005) отмечает, что «богатство минералогии, а вслед за тем и своеобразие геохимии РЗЭ в высокощелочных постмагматических системах обусловлено, в первую очередь, тем, что здесь в очень значительной степени нарушена подчинительная кристаллохимическая связь REE с Ca. Характерно обособление REE в структурах минералов в собственные позиции, а также изоморфизм с Na, Sr, а не с Ca. Рост щелочности и падение температуры – два главных внешних фактора, которые благоприятствуют отделению REE от элементов-«хозяев» и глубокому фракционированию внутри самой группы редкоземельных элементов». Возможно, важную роль в нашем случае сыграли условия процесса альбитизации (плагиоклазиты по составу сходны с альбититами).

Светлые каймы крупных зерен, а также светлые «веретенца», заполняющие интерстиции между зернами плагиоклаза или кварца по составу четко отвечают алланиту-Се, именно в них наблюдается корреляция Се и Са, указывающая на вхождение РЗЭ в позицию последнего (смена условий?). Алланиты-Се не содержат La, однако в ряде зерен фиксируется Pm (до 2,4 вес. %) – как в неизмененных, так и в измененных участках зерен. Кроме того, светлые зоны несут 1–2% Th, тогда как для тёмные – до 4 %; также в последних присутствует до 4 % P и 0,3 % S. Отдельные участки сложнопостроенных зерен по составу соответствуют чевкиниту-Се (Се, La, Ca, Th)4 (Fe<sup>2+</sup>Mg)<sub>2</sub> (Ti, Fe<sup>3+</sup>)<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>22</sub>.

Другим частым минералом является монацит-Се, образующий неправильной или овальной формы зерна 10–50 мкм по удлинению, хорошо светящиеся на BSEизображениях; он содержит 18-30 % Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, фиксируются также La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, сумма РЗЭ – 20–64% (TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); чётко реализован изоморфизм Са и РЗЭ. Монацит здесь является также концентратором Th (3-10%), вхождение которого может идти по двум схемам: чералитовой ( $2REE^{3+} \rightarrow Th^{4+} + Ca^{2+}$ ) и хаттонитовой ( $REE^{3+} + P^{5+} \rightarrow Th^{4+} + Si^{6+}$ ). Хорошая корреляция обоих наборов элементов в наших монацитах показывает, что эти механизмы комбинируются, что допустимо. Отмечаются также небольшие содержания U (0,3-0,6%), Sr (0,8%), Y (1-2%). Согласно представлениям (Ковалев и др., 2017), монациты, сходные с козлиногорскими по соотношению CaO и ThO2, имеет «флюидномагматическое происхождение», что вполне согласуется с представлениями автора. В нескольких случаях наблюдаются тонкие прожилки минерала, обогащенного Th (20–27 %), по составу отвечающего чералиту (Ce, Ca, Th)(P, Si)O4. В плагиоклазитах Козлиногорского проявления присутствует ксенотим, который формируется в идентичных монациту условиях. Он более редок, встречается в виде мелких (5-10 мкм) округлых или тетрагональных зерен, может образовывать срастания с цирконом. В данных породах это иттровая разновидность (Y=22-39 %, при сумме остальных ТРЗЭ – 6-15 %). Такой ксенотим-У не содержит Th, но в нем содержится U (0,7-1 %) и фиксируется чёткая корреляция (U+Si) - (REE+Y). Сфены из плагиоклазитов, также, как и из амфиболитов, содержат примеси V (0,4 %) и Nb (1,3 %) но (как отмечено выше) данным методом РЗЭ в них (и в эпидотах из этой породы) не определяются.

Анализ составов цирконов (более 100 замеров), широко распространенных в обоих типах пород, показал, что имеют место несколько кластеров: 1) практически аналогичные по содержанию Са, Y, Hf, Nb зерна из амфиболитов и плагиоклазитов: последние заимствовали их из первых, или оба типа пород унаследовали такой тип цирконов из более древнего субстрата); 2) кластер цирконов из амфиболитов, с относительно высоким содержанием Са и Y. Повышение содержаний Са могло бы указывать на степень изменения и/или рост структурной разупорядоченности цирконов; однако рост Y совместно с Са может указывать на специфику состава расплава (флюида?), из которого данная генерация 231





цирконов кристаллизовалась (сами амфиболиты обогащены этими же элементами). 3) цирконы из плагиоклазитов, резко обогащенные Nb, Y — вероятно, образовались непосредственно при щелочном метасоматозе, привносящем данные элементы.

Апатиты из плагиоклазитов формируются в ходе всего кристаллизационного интервала, представлены зернами, не содержащими Sr, и разностями, несущими его до 0,9 %. Рудные минералы — магнетит (с Ti, V, Co), рутил (Nb, Mn), ильменорутил (V, Nb).

Отметим следующие ключевые моменты. Набор и состав акцессорных фаз в амфиболитах не указывает на генетическое родство с плагиоклазитами; но некоторая унаследованность составов ряда минералов (цирконов, рудных фаз) указывает на возможный их захват плагиоклазитами из амфиболитов. Набор акцессорив, обогащенных Се, в плагиоклазитах обуславливает положительную аномалию Се в спектрах РЗЭ-пород. Наличие ксенотима-Ү, обилие цирконов, также содержащих Ү и другие ТРЗЭ, объясняет субгори-зонтальную позицию правой ветви тренда и слабый подъем в сторону Yb-Lu (см. рис. 1). Подтверждено присутствие Nb в акцессорных фазах кислых образований. Впервые в них обнаружены чералит-Се и чевкинит. Получены данные о значимых содержаниях Рт в минералах разного состава, что может представлять кристаллохимический интерес. Всё это, как нам кажется, только начало исследования РЗЭ-фаз в данном комплексе с помощью современных методов анализа. Уже имеющиеся данные могут указывать на возможность образования небольших россыпей, содержащих минералы Zr, Nb, Th, Ce, поскольку рельеф в районе умеренно расчлененный, имеются разномасштабные водотоки, способствующие эрозии, миграции и отложению материала. Уточнение состава акцессориев в А-гранитах, с которыми ассоциирует ряд тел плагиоклазитов — предмет дальнейшего изучения.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН, тема № АААА-A18-118052590029-6. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП "Геоаналитик" ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680.

### Литература:

Белковский А.И. Геология и минералогия кварцевых жил Кыштымского месторождения. Миасс, Екатеринбург, 2011. 233 с.

Белковский А.И., Шардакова Г.Ю., Холоднов В.В., Удачин В.Н., Коновалова Е.В.. Новые данные по минералогии и петрогеохимии щелочных пород козлиногорского комплекса // Вестник ПГУ. Геология. 2018. Т. 17. № 4. С. 308–325.

Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Вигасина М.Ф., Плечов П.Ю. Новое в минералогии надгруппы эпидота: необычные химические составы, типохимизм, КР-спектроскопия // ЗРМО. 2019. № 1. С. 79–99.

Глубинное строение и металлогения подвижных поясов. М: Недра, 1991. 191 с.

Золоев К.К., Левин В.Я., Мормиль С.И., Шардакова Г.Ю. Минерагения и месторождения редких металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, ОАО УГСЭ, 2004. 336 с.

Ковалев С.Г., Ковалев С.С., Высоцкий С.И. Торий-редкоземельная минерализация в докембрийских породах Башкирского мегантиклинория: видовое разнообразие и генезис // ЗРМО. 2017. ?5. С. 59–80.

Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Диссерт... докт. геол.-мин. наук. М: МГУ, 2005. 652 с.

Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: Даурия, 2010. 280 с.

Редкометалльная и редкоземельная минерагения Урала. Кн. 1. Екатеринбург: МПР РФ, КПР по Свердл. Обл., ОАО УГСЭ, 2000. С. 205–217.

Тевелев Ал.В., Кошелева И.А., Хотылев А.О., Прудников И.А., Тевелев Арк.В. Новые данные о составе и возрасте козлиногорского комплекса габбро и щелочных гранитов (западный склон Ю.Урала) // Вестн. МГУ. 2015. Сер. 4. Геология. Вып. 4. С. 74–85.





Шардакова Г.Ю. Гранитоиды Уфалейского блока: геодинамические обстановки, возраст, источники, проблемы // Литосфера. 2016. № 4. С. 133-137.

Armbruster T. H., Bonazzi P., Akasaka M., Bermanec V., Chopin C., Giere R., Heuss-Assbichler S., Liebscher A., Menchetti S., Pan Y., Pasero M. Recommended nomenclature of epidote-group minerals // Eur. J. Miner. 2006. Vol. 18. P. 551-567.

Sun S.-S., McDonough W.F. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes // Geological Society of London Special Publications. 1989. V. 42 (1). P. 313–345.

## РGE, РУДНЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПРОДУКТАХ ГАЗО-ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ВУЛКАНА МУТНОВСКИЙ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА, РОССИЯ)

# Шевко А.Я., Гора М.П.

Институт Геологии и Минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия, sp@igm.nsc.ru

Вулкан Мутновский входит в состав Восточно-Камчатского вулканического пояса и является одним из самых активных вулканов Южной Камчатки. В связи с незатухающей вулканической деятельностью и близостью к г. Петропавловск-Камчатский он является прекрасным объектом исследований для многих поколений специалистов-геологов.

Одной из уникальных особенностей Мутновского вулкана являются растворы термальных площадок, в которых определены аномальные концентрации целого ряда компонентов. Среди них платиноиды и благородные металлы (Pt, Pd, Au, Ag), рудные (Cr, Ni, Ti, V, Cu, Co, Zn, Sn) и экологически важные (As, Sb, Sr, Ba, Pb, Hg) элементы (Бортникова и др., 2009).

Одной из причин появления таких составов термальных растворов может являться их взаимодействие с породами вулканической постройки. Проведенное нами петрографическое и геохимическое изучение пород вулкана Мутновский позволило обосновать повышенные концентрации таких элементов как Ті и V наличием многочисленных микропорфировых выделений титаномагнетита в базальтах и андезибазальтах. А обнаружение в фундаменте вулканической постройки оливиновых базальтов с высоконикелистым оливином и включениями хромшпинелидов указало на возможный источник Сг и Ni (Гора, Шевко, 2010; Бортникова и др., 2013).

С другой стороны, одним из источников повышенных концентраций рудных и экологически важных элементов могут служить метасоматически переработанные породы самих термальных площадок. Кроме того, сами аномальные термальные растворы могут участвовать в минералообразовании с использованием этих элементов. Целью наших работ являлось выявление определения форм переноса и концентрирования элементов в ходе взаимодействия флюидов с вмещающими породами. Для этого было проведено шлиховое опробование вещества грязевых котлов и термальных источников Донного поля вулкана Мутновский. В этом исследовании были использованы и пепловые выбросы из Активной воронки, которые образовались при извержении 2000 года (Зеленский, 2002). Объем пробы составлял 3-5 литров. От этой пробы отделялось 200-300 граммов вещества в качестве исходной пробы, а все остальное шло на промывку. В проточной воде смывалась пылеватая фракция, и затем проба отмывалась до серого шлиха. В остатке получалось некоторое количество зерен размером до 2–3 мм, которые в лабораторных условиях рассеивались при помощи сит на фракции: <0,25 мм; 0,25–0,5 мм; 0,5–1 мм; 1–2 мм, >2 мм. Для последующего изготовления препаратов и изучения зерен на сканирующем микроскопе использовалась фракция <0,25 мм.





При отборе пеплов со склона вулкана в районе Активной воронки нами были встречены вулканические бомбы, сложенные пористыми порфировыми двупироксеновыми андезибазальтами. Порфировые выделения составляют до 10–15 % объема породы и представлены плагиоклазом, пироксеном и оливином. Довольно часто в породе встречаются оливин-плагиоклазовые, оливин-пироксен-плагиоклазовые и пироксен-плагиоклазовые и пироксен-плагиоклазовые обособления (рис. 1). В одном из таких Pl-Opx-Mt обособлений было обнаружено зерно изоферроплатины в кристалле кубанита (рис. 1 Б).



Рисунок 1. Участок двупироксенового андезибазальта с пироксен-плагиоклазтитаномагнетитовым обособлением (А) и увеличенный фрагмент (Б) с зерном изоферроплатины (Pt<sub>3</sub>Fe) в кристалле кубанита (Cub). Pl – плагиоклаз, Орх – ортопироксен, Mt – титаномагнетит, Chp – халькопирит. Изображение в обратно рассеянных электронах.

Изучение шлихов также привело к весьма интересным результатам. Были обнаружены минеральные индивиды содержащие, или целиком состоящие из перечисленных выше рудных и экологически важных элементов, имеющих повышенные концентрации в термальных источниках. Среди них – Pt, Os, Ir, Ru, Au, Ag, Cu, Co, Ni, Zn, Sn, Pb, Bi, Hg, Ba, Sr, I, As, Cd.

As в виде примеси присутствует в самородной сере (до 1,9 мас. %) и в пирите (до 3,4 мас. %). В одном из агрегатов пирита обнаружено мельчайшее, около 1 мкм, зерно минерала по составу близкое к энаргиту Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>.

Zn является главным компонентом сфалерита, который образует включения зерен в сере или в пирите. Для сфалерита характерна примесь Cd до 1,3 мас. % (рис. 2, A). Барит BaSO4 образует идиоморфные кристаллы и часто содержит примесь Sr количество которого может достигать 4,3 мас. % (рис. 2, Б). Киноварь, которая является источником Hg, встречена как в отдельных зернах, размером до 40 мкм, так и в виде срастаний с пиритом. В ней присутствует примесь I от 1,3 до 2,8 мас. % (рис. 2, B).

Ад встречено как в самородном виде, так и в виде акантита  $AgS_2$ . Кроме того, встречены микронные Ag-содержащие фазы с примесью I и Cl, которые трудно идентифицировать из-за малых размеров (рис. 2, Г). Самородная Pt, с примесью Ni и Cu образует мельчайшие включения в титаномагнетите, по составу близкому к титаномагнетиту из вулканических бомб порфировых андезибазальтов (рис. 2, Д). Кроме того, были обнаружены мельчайшие включения Ru, Ir, Os в зернах пирита.

Таким образом, в ходе исследования были обнаружены новообразованные минералы – пирит, сера, сфалерит, киноварь, барит, которые являются концентраторами таких элементов как As, Zn, Cd, Hg, I, Ba, Sr. Кроме того, в самом пирите обнаружены включения минералов, содержащих как эти же элементы, так и Cu, Ni, Ag, Ru, Ir, Os. Все эти элементы, по-видимому, накапливаются в ходе гидротермальных процессов в близповерхностных условиях. Рt обнаружена только в виде включений в титаномагнетите, который является фрагментом вмещающих вулканических пород.





Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 22-27-00618. Инструментальные исследования выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.



Рисунок 2. Формы проявления сфалерита (А), барита (Б), киновари (В), серебра (Г), платины (Д). Ру – пирит, Мt – титаномагнетит.

### Литература:

Бортникова С.Б., Бессонова Е.П., Гора М.П., Шевко А.Я., Панин Г.Л., Жарков Р.В., Ельцов И.Н., Котенко Т.А., Бортникова С.П., Манштейн Ю.А., Котенко Л.В., Козлов Д.Н., Абросимова Н.А., Карин Ю.Г., Поспеева Е.В., Казанский А.Ю. Газогидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис // Новосибирск: ИНГГ СО РАН. 2013. 282 с.

Бортникова С.Б., Гавриленко Г.М., Бессонова Е.П., Лапухов А.С. Гидрогеохимия термальных источников вулкана Мутновский (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2009. № 6. С. 26–43.

Гора М.П., Шевко А.Я., Бессонова Е.П. О возможном источнике рудных компонентов в гидротермах вулкана Мутновский (Южная Камчатка) // Магматизм и метаморфизм в истории земли. Екатеринбург: ИГГ УРО РАН. 2010. Т. 1. С. 181–182.

Зеленский М. Е., Овсянников А.А., Гавриленко Г.М., Сенюков С.Л. Извержение вулкана Мутновский (Камчатка) 17 марта 2000 г. // Вулканология и сейсмология. 2002. №6. С. 25–28.

## МОДЕЛЬ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА В ПОДПОВЕРХНОСТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ АКТИВНЫХ ВУЛКАНО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ФЛЮИДОПРОВОДНИКОВ

## Шевко Е.П.<sup>1</sup>, Коханова С.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия, liza@igm.nsc.ru <sup>2</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Исследование основано на оригинальных данных по составу и строению газогидротерм активных вулканов Камчатки и Курильских островов (Мутновский, Эбеко,





Головнина) (рис.). Эти вулканы сложены схожими породами и близкими по типу поверхностными проявлениями активной гидротермальной деятельности. Многолетние исследования (Kalacheva et al., 2017, Bessonova et al., 2012) демонстрируют большую контрастность в составе газов и термальных растворов, разгружающихся на близком расстоянии друг от друга. Такие геохимические аномалии мы объясняем наличием фазовых и литологических барьеров в пприповерхностной части термальных полей. Изучение строения термальных полей методами малоглубинной геофизики подтверждают наличие флюидопроводников, которые характеризуются индивидуальными параметрами: размером, формой, водонасыщенностью (Грахова и др., 2018, Panin et al., 2015). Например, вулканов результатам исследования термальных полей обсуждаемых ПО на геоэлектрических разрезах отчетливо проявлены зоны высокой проводимости, трактуемые как подводящие каналы с зонами фазовых переходов, флюидоупорами, выходами на поверхность в виде раствора или газа.



Рисунок. Географическое положение объектов исследования.

Флюидопроводники формируются в течение разного времени: от нескольких сотен лет до нескольких дней в зависимости от вулканических событий, происходящих на конкретном участке термального поля. Петрофизические свойства вулканогенных пород очень индивидуальны и изменяются в широком диапазоном значений (Shevko et al., 2013). Они зависят как от типа пород (эффузивы или пирокластические разности), так и от степени метасоматического изменения (табл.). Зависимость проницаемость-пористость существенно отличается для сильноизмененных андезидацитов и туфов от таковой для





свежих андезидацитов. Измененные андезидациты при высоких значениях коэффициента пористости имеют незначительную проницаемость, что связано, по всей видимости, с большим количеством в них глинистых минералов.

	Порода	К проницаемости, мД	К пористости, %
Андезидацит	<u>О,5 мм.</u>	17	14.08
Андезидацит измененный	О.5 ты	397	32.79
Туф измененный		2069	61.86

Таблица. Петрофизические свойства некоторых типов пород постройки вулкана Головнина.

Целью исследования стало создание адекватной физико-химической модели, которая учитывала бы реальные ТР условия подъема флюида на поверхность и степень взаимодействия флюид/порода в зависимости от строения флюидопроводника. Для построения равновесно-динамической модели кроме химического состава системы, необходимо учитывать особенности изменения ТР-параметров и, как следствие, – фазового состояния флюида. Все расчеты проводились с помощью ПК Селектор (Karpov et al., 1997, Чудненко, 2010) и оригинального ПК FluidReport (разработка Кохановой С.П.). Исходными данными для расчета профиля ТР в ПК FluidReport являются: размеры флюидопроводника, пористость и проницаемость слагающих его пород, условия транспорта флюида и его выхода на поверхность. В ПК Селектор использовалась проточная реакторная схема, традиционные базы термодинамических данных. Чтобы оценить влияние строения флюидопроводника, на итоговый состав разгружающихся на поверхности газов и растворов, был взят постоянный состав пород (свежие андезиты) и «входящих флюидов», менялись размеры флюидопроводника, пористость и проницаемось слодимических и проницаемось слоев.

Выводы:

1. Возможность учитывать при построении физико-химических моделей реальные характеристики пород разреза открывает новые перспективы в изучении взаимодействий флюид/порода.

2. Расчетный состав термальных растворов и фумарольных газов, выходящих на поверхность, меняет свои характеристики на противоположные в зависимости от пути миграции флюидов, что объясняет наблюдаемые на термальных площадках явления.





3. Основными зонами накопления рудных компонентов являются фазовые барьеры. Со временем они могут мигрировать в пространстве, перенося ранее накопленные элементы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 22-27-00618.

### Литература:

Bessonova E.P., Bortnikova S.B, Gora M.P., Manstein Yu.A., Shevko A.Ya., Panin G.L., Manstein A.K. Geochemical and Geoelectrical Study of Mud Pools at Mutnovsky Volcano (South Kamchatka, Russia): Behavior of Elements, Structure of Feeding Channels and the Model of Origin// Applied Geochemistry, 2012, volume 27, issue 9, pp. 1829–1843.

Kalacheva E., Taran Y., Voloshina E., Inguaggiato S. Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: Geochemistry, solute fluxes and heat output // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2017. V. 346. P. 10–20.

Panin G.L., Bortnikova S.P., Yeltsov I.N., Zharkov R.V. Comparative Geophysical Survey Boiling Lake Geothermal System In The Caldera Of Golovnin Volcano (Kunashir Island). Geophysics 2015 - 11th EAGE International Scientific and Practical Conference and Exhibition on Engineering and Mining Geophysics 11. 2015. C. 23

Shevko A.Ya., Gora M.P., Golikov N.A., Panin G.L., Bessonova E.P. Using petrophysical properties of volcanic rocks in the interpretation of geophysical data (volcano Ebeko, Kuril Islands)// Open Journal of Geology, 2013, 3, 77–80.

Shevko E.P., Bortnikova S.B., Abrosimova N.A., Kamenetsky V.S., Bortnikova S.P., Panin G.L., Zelenski M. Trace Elements and Minerals in Fumarolic Sulfur: The Case of Ebeko Volcano, Kuriles // Geofluids, 2018, T. 2018, pp. 4586363-4586363

Грахова С.П., Ельцов И.Н., Фаге А.Н. Комплексное описание геотермальных полей вулканов Мутновский и Эбеко на основе геохимических и геофизических исследований IX Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле (г. Новосибирск, 19-23 ноября 2018 г.): Материалы конференции, ИПЦ НГУ, Новосибирск, с.150–152

Karpov, I.K. Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations. Conditions of equilibrium, and numerical algorithms // Am. J. Sci., 1997, V. 297, p. 767–806.

Панин Г.Л., Гора М.П., Бортникова С.П., Шевко Е.П., Подповерхностная структура Северовосточного фумарольного поля вулкана Эбеко (о. Парамушир) по данным геоэлектрических и геохимических исследований // Тихоокеанская геология, 2015, том 34, Т 4, стр. 67–78

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения // Новосибирск: Гео, 2010., отв. ред. В. Н. Шарапов; Российская акад. наук, Сибирское отд-ние, Ин-т геохимии им. А. П. Виноградова, 283 с.

# ПРИМЕНЕНИЕ ТЛД ДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ LIF (Mg, Ti) ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДОЗЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛУЧЕВОЙ ТЕРАПИИ

Шиндякин Е.В.<sup>1, 2</sup>, Уваров А.С.<sup>1, 2</sup>, Платонов В.К.<sup>2</sup>, Земко М.В.<sup>2</sup>, Галченко Л.А.<sup>2, 3</sup>, Непомнящих А.И.<sup>1</sup>, Егранов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, dir@igc.irk.ru <sup>2</sup>Областной онкологический диспансер, г. Иркутск, Россия, ood@iood.ru <sup>3</sup>Иркутский государственный медицинский университет, г. Иркутск, Россия, vv.dvornichenko@gmail.com

Оценка поверхностных доз при проведении облучения является важной задачей в лучевой терапии. При превышении толерантной дозы на кожу возможно проявление кожных реакций различной степени тяжести. Расчет поверхностной дозы системами планирования облучения не всегда корректный ввиду ограничений алгоритмов расчета и отсутствия электронного равновесия в поверхностном слое ткани. Поэтому корректная оценка поверхностной дозы с их использованием невозможна.





In-vivo дозиметрия (измерение дозы непосредственно во время сеанса облучения) является одним из самых информативных видов дозиметрических измерений при проведении лучевой терапии злокачественных и доброкачественных новообразований любых локализаций. Традиционные методы in-vivo дозиметрии, предполагающие применение полупроводниковых детекторов, ограничены в своих возможностях ввиду особенностей процесса калибровки и необходимости коррекции показаний дозиметра в зависимости от угла падения пучка, температуры детектора и т.п. (AAPM Report No.87,2005) Применение ТЛД для проведения in-vivo дозиметрии позволяет получать точное значение дозы в точке измерения без применения множества поправочных коэффициентов. Также существенным преимуществом LiF детектора перед полупроводниковыми детекторами для in-vivo дозиметрии является его тканеэквивалентность и меньший размер чувствительного объема при высокой точности измерений.

В задачи работы входит разработка дополнительного элемента (фантома) молочной железы для гетерогенного антропоморфного фантома CIRS Thorax. Фантом молочной железы изготавливается из SBS пластика методом трехмерной печати (Yizhou Zhao et al., 2017). В фантоме предусмотрены посадочные места для установки ТЛД детекторов ДТГ-4 диаметром 4,5 мм и толщиной 1 мм. Детектор располагается в фантоме таким образом, что передняя поверхность детектора совпадает с поверхностью фантома. Такая конструкция позволяет измерить поверхностную дозу, полученную при облучении.

Для измерений используются ТЛД детекторы производства Института Геохимии им. Виноградова. Производится индивидуальная калибровка детекторов в терапевтическом пучке фотонного излучения линейного ускорителя Varian Halcyon. Также проверяется линейность показаний детекторов в диапазоне доз от 1 до 3 Гр. Считывание показаний детекторов производится на установке «Доза-ТЛД». Такой подход позволяет обеспечить точность измерения дозы в пределах 3 % (Непомнящих и др., 1985), что приемлемо для клинического использования.

Фантом CIRS Thorax с дополнительным фантомом молочной железы сканируется на компьютерном томографе, определяется контур объема облучения (молочная железа) и производится планирование процедуры облучения с использованием трёх методик облучения: 3D-CRT, IMRT, tVMAT (Semaya Natalia Chen et al., 2020). Отдельно вводятся контуры ТЛД детекторов для оценки дозы, рассчитанной на них системой планирования. Облучение фантома, с установленными в нем детекторами, производится на линейных ускорителях Varian Halcyon и Varian TrueBeam в соответствии с подготовленным планом облучения. Далее производится считывание показаний с детектором и оценка соответствия полученной дозы и дозы, рассчитанной системой планирования.

Также будет проведена серия аналогичных измерений с использованием поверхностного болюса, расположенного на молочной железе.

Полученные данные позволят оценить поверхностные дозы при облучении молочной железы и обеспечить контроль подведения дозы к объему облучения.

### Литература:

AAPM Report No.87 Diode in vivo dosimetry for patients receiving external beam radiation therapy, 2005, 84 c.

Yizhou Zhao, Kathryn Moran, Mammo Yewondwossen, James Allan, Scott Clarke, Murali Rajaraman, Derek Wilke, Paul Joseph, James L. Robar // Clinical applications of 3-dimensional printing in radiation therapy. Medical Dosimetry, Volume 42, Issue 2, 2017, p. 150–155.

Непомнящих А. И., Мироненко С. Н., Афонин Г. П., Селявко А. И. Монокристаллические детекторы на основе фтористого лития // Атомная энергия, Т. 58, вып. 4, 1985, С. 257–259;

Semaya Natalia Chen, Prabhakar Ramachandran, Pradip Deb. Dosimetric comparative study of 3DCRT, IMRT, VMAT, Ecomp, and Hybrid techniques for breast radiation therapy // Radiation Oncology Journal. 2020; 38(4) p. 270–281.





# МАГМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ЗАПЕЧАТЛЕННЫЕ В ОФИОЛИТАХ ВОЙКАРСКОГО МАССИВА, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

### Шмелев В.Р.

### Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, shmelev@igg.uran.ru

1987) Войкарский офиолитовый массив (Савельева, является наиболее представительным геологическим объектом в палеоокеанической структуре Уральского складчатого пояса. Масштабы массива (протяженность около 200 км) и разнообразие породных комплексов делают его универсальным полигоном для петрогенетических и геодинамических реконструкций. Массив находится в аллохтонном залегании и надвинут докембрийские метаморфические И палеозойские осадочные толщи на палеоконтинентального сектора Урала. В его основании, в составе метаморфической подошвы фрагментарно отмечаются зоны серпентинитового меланжа, гранатовых амфиболитов и глаукофановых сланцев. В строении Войкарского массива принимают участие мантийные перидотиты, дуниты и пироксениты переходной зоны, а также разнообразные габброиды с комплексом параллельных даек (Шарков и др., 2001). Мантийные перидотиты представлены разрезами двух типов – гарцбургитовым и дунитгарцбургитовым; последний, локализован преимущественно в западной части массива. С запада и восток перидотиты симметрично окружены породами переходной зоны, отличающимся строением и составом.

Минералого-геохимические исследования (включая LA-ICP-MS анализ минералов) мантийных перидотитов, пород переходной зоны и габбро дают возможность оценить роль магматических процессов, приведших к формированию офиолитов массива, включая частичное плавление, инфильтрацию и реакционное взаимодействие расплавов, а также фракционную кристаллизацию. Геохимическое моделирование позволило оценить состав расплавов и обстановки их зарождения.

В мантийных перидотитах ведущими процессами являются полистадийное частичное плавление и инфильтрация (просачивание) расплавов. На ранних стадиях, при частичном полибарическом плавлении «корневых» зон спрединга в гранатовой, а затем шпинелевой фации (общая степень плавления 17–19 %), были образованы диопсидовые гарцбургиты, распространенные в восточной области массива. Следы этого процесса фиксируются в клинопироксене крутым («гранатовым») наклоном спектров распределения РЗЭ. На поздних стадиях, реализовавшихся в надсубдукционной обстановке, происходило индуцированное флюидом частичное (13–17 %) плавление субстрата с образованием истощенных гарцбургитов западной области массива. Реликтовый клинопироксен демонстрирует линейные или более сложные спектры распределения РЗЭ (Shmelev et al., 2019).

процессе инфильтрации расплавов мантийные перидотиты подверглись В рефертиллизации и дунитизации (депироксенизации). При рефертиллизации происходило обогащение клинопироксена (и пород в целом) легкими и средними, сопровождаемое появлением паргаситового амфибола, отражающего флюидонасыщенный характер реакционном взаимодействии MORB-подобных, расплавов. При a позднее И бонинитоподобных расплавов с перидотитами происходило образование дунитов «замещения». С процессом масштабной дунитизации в западной части массива сопряжено формирование высокохромистого оруденения. Минералогические и геохимические данные в целом свидетельствуют, что процессы плавления и инфильтрации расплавов реализовались преимущественно в надсубдукционной геодинамической обстановке (Batanova et al., 2011, Shmelev et al., 2019).



65 net

В породах переходной зоны и габброидном коровом разрезе реконструируются процессы реакционного взаимодействия расплавов с мантийным субстратом и фракционной кристаллизации расплавов, которыми обусловлено возникновение отличных по составу и строению восточного и западного типов разреза.

В восточном разрезе реакционное взаимодействие расплавов с «кровлей» мантийных перидотитов сопровождалось их *депироксенизацией* и последующей импрегнацией. Это подтверждается постепенным переходом между гарцбургитами и дунитами, а также реликтами деформационных структур последних. Дуниты замещения имеют пониженную магнезиальность оливина в сравнении с дунитами мантийного разреза и, судя по составу шпинели являются производными MORB-подобных расплавов, что подтверждается их модельными составами (рис.). В ходе инфильтрации дуниты испытали *импрегнацию* с образованием клинопироксен и плагиоклаз-содержащих дунитов и орбикулярных перидотитов (Шмелев и др., 2021). Особенностью последних является присутствие многочисленных орбикул хлорит-диопсидового состава, содержащих первичные фазы – клинопироксен и паргасит. Орбикулы отвечают микроглобулам «замороженных» проторасплавов, испытавших частичную кристаллизацию «in situ» и последующие преобразования. Судя по составам первичных минералах в орбикулах, равновесные с ними материнские модельные расплавы имели переходные к бонинитам характеристики, что является вероятно результатом смешения бонинитовых и базальтоидных расплавов.

Другим масштабным процессом является фракционная кристаллизация, которая сопровождался формированием ультраосновных и основных кумулатов. В составе переходной зоны они занимают около 10-20 % общего объема и представлены адкумулятивными дунитами и горизонтами чередования дунитов, верлитов и клинопироксенитов. Особенностью кумулатов является устойчивое содержание (2-3%) глинозема, при значительных (0,9–0.7) вариациях магнезиальности клинопироксена, что является характерным для расслоенных интрузий и офиолитовых комплексов, кристаллизующихся В малоглубинных условиях. Материнские расплавы для клинопироксенит-габбровой серии обладают сходством с расплавами, отвечающим породам переходной зоны (рис. 1).

В западном разрезе также проявлена дунитизация гарцбургитов в основании переходной зоны, но в меньшем масштабе. В отличие от восточного разреза дуниты характеризуются магнезиальным оливином в ассоциации с высокохромистой шпинелью, подобной шпинели в бонинитах. Формирование основной части разреза представленной расслоенной серией клинопироксенитов и вебстеритов (с подчиненными габбро), было обусловлено фракционной кристаллизацией в особых условиях. Это подчеркивается крутыми трендами вариаций составов клино и ортопироксена с отчетливым ростом содержаний глинозема в узком диапазоне магнезиальности. Подобные тренды отмечаются для основных кумулатов из включений в базальтах островных дуг и мафитультрамафитовых интрузий нижней коры. Вероятной причиной такой картины может являться кристаллизация расплавов при повышенных давлениях в присутствии воды, способствующих накоплению глинозема в пироксенах. Модельные расплавы, равновесные клинопироксенами пород западного разреза МТЗ характеризуются низкими с содержаниями и субгоризонтальными спектрами распределения редких элементов, что позволяет относить их к расплавам бонинитового типа (рис. 1).

Резюмирую вышеизложенное, следует отметить, что магматические процессы, проявленные в мантийных перидотитах и ассоциирующих с ними породах переходной зоны и габброидах были сопряжены во времени и пространстве. На ранних стадиях формирования офиолитов массива, определяющими являлись процессы с участием MORB-подобных базальтоидных расплавов, а на поздних – с участием бонинито-подобных расплавов надсубдукционного типа.





Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН, тема № АААА-A18-118052590029-6, с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие которого осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2021-680).



**Рисунок.** Составы модельных расплавов, равновесных с клинопироксеном пород Войкарского массива.

1, 2 – восточный тип разреза: 1 – для дунитов и перидотитов переходной зоны, 2 – для клинопироксенитов и габбро коровой части; 3 – для дунитов, пироксенитов и габбро западного типа разреза. Римскими цифрами обозначены: I, II – область долеритов и бонинитов комплекса параллельных даек массива (Estrada et al., 2012), III – область бонинитов в офиолитах Омана (Belgrano et al., 2019). Утолщенная линия – базальт N-MORB.

### Литература:

Савельева Г.Н. Габбро-ультрабазитовые комплексы офиолитов Урала и их аналоги в современной океанической коре // Тр. ГИН АН СССР. М.: Наука, 1987. Вып. 404. 246 с.

Шарков Е. В., Чистяков, А.В., Лазько Е.Е. Строение расслоенного комплекса Войкарской офиолитовой ассоциации (Полярный Урал): как отражение мантийных процессов под задуговым морем // Геохимия, 2001, №9, с. 915-932

Шмелев В. Р., Котельников В. Г., Червяковская М. В. Орбикулярные перидотиты Полярного Урала: новые свидетельства магматической импрегнации в офиолитах// Доклады Российской академии наук. Науки о земле, 2021, т. 498, № 1, с. 76–80.

Batanova, V. G., Belousov, I. A., Savelieva, G. N., et al. Consequences of Channelized and Diffuse Melt Transport in Supra-Subduction Zone Mantle: Evidence from the Voykar Ophiolite (Polar Urals)// Journal of Petrology, 2011, 52(12), p. 2483–2521.

Belgrano T.M., Diamond L.W., Vogt Y. et al. A revised map of volcanic units in the Oman ophiolite: insights into the architecture of an oceanic proto-arc volcanic sequence// Solid Earth, 2019, V.10. p.1181–1217.

Estrada S., Henjes-Kunst F., Burgath K.-P. et al. Insights into the magmatic and geotectonic history of the Voikar Massif, Polar Urals// Z. dt. Ges. Geowiss., 2012, v. 163/1, p. 9–42.

Shmelev V., Shoji A., Akihiro T. Heterogeneity of Mantle Peridotites from the Polar Urals (Russia): Evidence from New LA-ICP-MS Data// Journal of Earth Science, 2019. v. 30, No. 3, p. 431–450.





# ТЕЛЛУРИДЫ В ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ РУДАХ БАЛЕЙСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

# Юргенсон Г.А.

#### Институт природных ресурсов, экологи и криологи СО РАН, г. Чита, Россия, yurgga@mail.ru

По имеющимся данным (Балейское...., 1984) теллур и теллуриды являются незначительными примесями в рудах Балейского и Тасеевского месторождений, входящих в состав Балейского рудного поля. Содержание теллура в рудах и во вмещающих горных породах по (Юргенсон, 2022) в количестве 2 г/т и более не фиксируются и потому в литературе отсутствует.

К 1984 году из теллуридов золота и серебра в рудах Балейского рудного поля были известны только гессит, калаверит и точнее не определенный теллурид висмута, есть указание на находку петцита. Все они отнесены к «образующим незначительные примеси» (Балейское..., стр. 122). Тем не менее, там указан, что от верхних горизонтов к нижним уменьшается содержание золота, серебра и ассоциирующих с ними теллуридов. С середины 1980-х фактически были прекращены всеобъемлющие исследования Балейского рудного поля, а затем и возможность получения нового каменного материала после ликвидации комбината Балейзолото в 1993 году и затопления шахт и карьеров, и вопрос о действительном распространении теллура и его минералов остался без ответа. По имеющимся неопубликовнным данным в недрах Балейского рудного поля осталось 140 т золота.

В 2021–2022 нами получен новый аналитический материал о содержании теллура и его минеральных формах рудах Балейского рудного поля на основе изучения около 70 аншлифов жильного рудного материала, отобранного в 1970–1989 гг. из Северного карьера (Балейское месторождение), а также из шахт № 10 и 12 и Опытного карьера (Тасеевское месторождение). Выявлено 68 зерен теллуридов, представляющих гессит с различными примесями. Из них 59 представлены гесситом, не содержащим примесей. Он распространены достаточно широко и находятся в ассоциации с петцитом, алтаитом, сильванитом, эмпресситом, штютцитом, пильзенитом, а также теллурсодержащим ютенбогаардитом (Юргенсон, 2022), золотом, тетраэдритом, теннантитом, фрейбергитом, халькопиритом, цинкенитом, штернбергитом, акантитом, ленаитом, плагионитом и другим минералами.

Существенная часть индивидов гессита, содержащих включения сильванита, являющегося носителем всех трёх важнейших полезных компонентов балейско-тасеевских руд (рисунок) образует довольно крупные сростки (0,045×0,06 мм), что позволяет надеяться на возможность извлечения золота, серебра и теллура в один концентрат.

В слоях, обогащенных золотом, гессит находится с ним в тесных срастаниях, ассоциируя с миаргиритом (AgSbS<sub>2</sub>) и андоритом (PbAgSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>), а также петцитом и колорадоитом (Hg<sub>2</sub>Te), содержащим 40,12 % теллура и 61,87 % ртути. Содержание теллура в образцах рядовых руд находится в пределах (г/т) 0,05–5,64, золота 1,46–120, серебра 0,07–56,6. Средние содержания составляют, соответственно (г/т) 0,65; 12,27 и 8,01. В участках богатых руд содержание теллура находится в пределах (мас. %) 0,0042–0,0421, золота 7–15 и серебра 0,69–0,87.

Из 59 обработанных анализов гессита установлено, что содержание (мас. %) серебра находится в пределах 58,00–68,37, теллура – 31,63–42,00 но среднее содержание их (Ag 37,42 и Te 62,58 %) почти соответствуют теоретическому составу гессита (Ag 37,14 и Te 62,86 %). При этом из них 22 % соответствуют стехиометрическому составу Ag<sub>2</sub>Te, в





32,2 % случаев наблюдается избыток серебра по сравнению с теллуром (до Ag<sub>2,1</sub> Te<sub>0,9</sub>), а в 45,8 % проб установлен недостаток серебра (до Ag<sub>1,86</sub> Te<sub>1,14</sub>).



Рисунок. Гессит (2) в ассоциации с сильванитом (1) и адуляром (4) в кварце (3). Образец 37/14а. Северный карьер, Балейское месторождение (а). Гессит (5, 6) в ассоциации с золотом (2, 3) и петцитом (4) в кварце (1). Образец 10/14b. Тасеевское месторождение Электронно-микроскопические снимки

Кроме обычного гессита, установлены его индивиды, содержащие золото в количестве от 2,67 до 13,45 %, изоморфно замещающего серебро, как это видно из рассчитанной для индивида с максимальным его содержанием формулы (Ag1,72Au0,25) \$\S1,97Te1,03\$. Наряду с золотом (1,32 и 6,77 %) в таких гесситах установлена сера в количестве 1,6–2,11 %. Пересчет на формулы дал: (Ag1,73Au0,12) \$\S1,85(Te0,98S0,17) \$\S1,15\$ и (Ag1,83Au0,02) \$\S1,85(Te0,93S0,22) \$\S1,15\$. Он показал удивительное сходство сумм катионов и анионов при явном избытке сумы теллура и серы.

В гессите обнаружен также свинец, содержание которого 1,17–7,27%. Он, вероятно также замещает серебро, так как анализы относительно хорошо рассчитываются в формулы: (Ag<sub>2,03</sub>,Pb<sub>0,03</sub>)<sub>22,06</sub>Te<sub>0,95</sub>; (Ag<sub>1,91</sub>Pb<sub>0,12</sub>)<sub>22,03</sub>Te<sub>0,96</sub> и др. Для всех их характерен незначительный дефицит теллура при незначительном избытке катионов. Впервые выявлено также два индивида гессита с примесью железа в количестве от 9,74 до 12,7%. Расчет формул показал возможность замещения им серебра: (Ag<sub>1,54</sub>Fe<sub>0,55</sub>)<sub>22,109</sub>Te<sub>0,94</sub> и Ag<sub>1,5</sub>Fe<sub>0,69</sub>)<sub>21,19</sub>Te<sub>0,87</sub>. Типичен избыток катионов и дефицит теллура.

В одном образце вместе со свинцом (17,57 %) установлен уран в количестве 3,07 % и расчет формулы дал: (Ag<sub>1,64</sub>Pb<sub>0,33</sub>)<sub>Σ1,97</sub>Te<sub>0,98</sub>U<sub>0,05</sub>. При этом положение урана в структуре минерала не ясно. Все новые данные, полученные для гесситов с указанными примесями, расширяют знания о них, но требуют дальнейших исследований.

Вторым по распространенности теллуридом является петцит, образующий с гесситом тесные срастания, как это видно на рисунке. Он чаще всего находится в ассоциации с гесситом, алтаитом, сильванитом, кварцем, пиритом, халькопиритом, доломитом. Химический состав его непостоянен (мас. %): Ag 38,27–45,79; Au 19,53–25,61; Te 30,45–33,11, среднее содержание по 8 анализам: Ag 43,02; Au 22,82; Te 32,41, тогда как теоретическое содержание составляет: Ag 41,71; Au 25,42; Te 32,87. Балейский петцит отличается избытком серебра и недостатком золота, почти соответствуя стандарту по содержанию теллура. Среднеквадратичное отклонение содержания серебра составляет 2,24, золота 2,57 и теллура 1,37, свидетельствуя об относительно устойчивом химическом составе петцита.





Сильванит имеет состав (мас. %): Au 22,05; Ag 19,93; Te 58,02, отличаясь от теоретического состава меньшим содержанием золота и теллура, большим серебра. Обнаружен также теллурсодержащий веенит (до 11,4 % Te), в котором теллур, вероятно, замещает серу. Часть свинца в нем замещена на серебро (1,47 %) и золото (6,67 %), и количество свинца составляет лишь 40,22 %. Эмпрессит, штютцит и пильзенит требуют дальнейших исследований.

### Литература:

Балейское рудное поле. Москва: ЦНИГРИ, 1984. 272 с.

Юргенсон Г.А. Первые данные о ютенбогаардите в руде Тасеевского золотосеребряного месторождения в Восточном Забайкалье (Россия) // Вестник ЗабГУ. 2022. Т 28. № 6. С. 26–36. DOI: 10.21209/2227-9245-2022-28-6-26-36

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДОННЫХ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА ШИРА, КАК ИНДИКАТОРЫ ПАЛЕОКЛИМАТА

## Юсупова А.Р., Нургалиева Н.Г., Кузина Д.М., Баталин Г.А., Гареев Б.И.

Казанский федеральный университет, институт геологии и нефтегазовых технологий, г. Казань, Россия, AnRJusupova@kpfu.ru

Донные осадочные отложения озер являются архивом об условиях осадконакопления последних тысячелетий. Условия озерного седиментогенеза, включая палеоклиматические изменения, можно с высокой степенью достоверности реконструировать на основе геохимических данных (например, Юсупова, Нургалиева, 2021)

Целью настоящей работы является изучение элементного и изотопного состава донных отложений озера Шира, формировавшихся в голоцене.

Озеро Шира расположено в межгорной впадине в Северо-Минусинской котловине в 160 км северо-западнее Абакана и в 340 км к юго-западу от Красноярска. Площадь водного зеркала озера 35.9 км<sup>2</sup>, максимальная глубина – 23.8 м. Озеро слабо-соленое, в него впадает река Сон.

Результаты радиоуглеродного датирования позволили построить возрастную модель, рассчитать скорость осадконакопления. Согласно полученным данным, возраст изучаемых отложений составляет ~10 тыс. лет (Юсупова и др., 2021).

Для определения элементного состава озерных отложений был проведен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) на спектрометре Bruker S8 Tiger. Показатели органического вещества донных отложений (ТОС (общий органический углерод), TN (общий азот), TS (общая сера),  $\delta^{13}C_{opr}$ ) определялись с помощью изотопного массспектрометра Delta V Plus (ThermoFisher Scientific, Германия) с приставкой Flash HT в режиме постоянного потока. Изотопные показатели кислорода ( $\delta^{18}O_{\kappa ap6}$ ) и углерода ( $\delta^{13}C_{\kappa ap6}$ ) карбонатной составляющей измерены на спектрометре Delta V Plus (ThermoFisher Scientific, Германия) с приставкой GasBench II в режиме постоянного потока.

Данные РФА использовались для оценки интенсивности химического выветривания. Подобная оценка может быть осуществлена по индексу химической изменчивости (CIA) (Nesbitt and Young, 1982): CIA= {Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO\*+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)} ×100, где CaO\* – количество CaO, включенного в силикатную фракцию породы.

В работе (Nesbitt and Young, 1982) для тонкозернистых отложений значения CIA=50– 70 обозначают холодный и/или сухой климат, значения CIA=70–80 – теплый и влажный климат, а CIA=80–100 – жаркий и влажный климат.



На рисунке видно, что значения CIA изменяются в пределах 48.29–72.11, со средним 60.98. Таким образом, изучаемые отложения формировались по (Nesbitt and Young, 1982) в условиях преимущественно аридного климата.

Вариации геохимических показателей Ca/Mg и Sr/Ca отображены также на рисунке. Показатель Ca/Mg связан с общей карбонатной щёлочностью, солёностью, величиной pH, температурой и органической продуктивностью водоёма (например, (Deelman, 2011). Все эти параметры контролируются водным балансом, определяющимся, в свою очередь, климатическими условиями. Повышение в осадке Sr/Ca связано с увеличением карбонатной щёлочности и минерализации вод (Солотчина и др., 2019).

Наиболее яркие эпизоды аридности климатических условий выделяются в интервалах: ~5500–4600 лет назад, ~3800–3500 лет назад, ~2700–2300 и ~1500–1100 лет назад, сопровождающиеся повышением значений Sr/Ca и уменьшением значений Ca/Mg.

Показатели ТОС и ТN увеличиваются снизу вверх по разрезу, что объясняется возрастающей активностью биоты и накоплением органического вещества (рисунок). Изменения значений С/N происходят в диапазоне 9.22–13.40 со средним 11.19, что указывает на преобладание эндогенной биоты (рисунок). Максимальное содержание серы (TS) по разрезу достигает ~5.21 % (глубина 372 см) (рисунок 1). Высокие содержания ~4.51 % и ~3.96 % пирита отмечаются на глубинах 420 и 464 см соответственно. Вариации значений  $\delta^{13}C_{opr}$  происходят в интервале -27.65 ‰...-22.05 ‰ со средним -24.76 ‰, что в сочетании с данными по показателю С/N ~11 позволяет удостовериться в смешанном происхождении органического вещества в изучаемых озерных отложениях.



Рисунок. Результаты элементного и изотопного состава донных отложений озера Шира в связи с климатической стадийностью голоцена

Повышенные значения  $\delta^{18}O_{\text{карб}}$  (наибольшая сухость климата) и  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$  (карбонатная седиментация) отмечаются для интервала 502–312 см (рисунок 1), что может говорить о низкой аккомодации водоема. В интервале 312–22 см значения  $\delta^{18}O_{\text{карб}}$  снижаются, что может свидетельствовать об увеличении аккомодации водоема. Повышенные значения  $\delta^{18}O_{\text{карб}}$ ,  $\delta^{13}C_{\text{карб}}$  в интервале от ~6500–5600 лет назад, вероятнее всего, свидетельствуют об аридности климата.

Таким образом, выявлено, что климат на протяжении истории развития озера был преимущественно аридный. Выделены наиболее засушливые периоды во время





существования озера ~6500-5600 лет назад, ~5500-4600 лет назад, ~3800-3500 лет назад, ~2700-2300 и ~1500-1100 лет назад.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-47-08001.

### Литература:

Deelman J. C. Low-Temperature Formation of Dolomite and Magnesite. Open-access e-book. 2011. 512 p.

Nesbitt, H.W., Young, G.M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature. 1982. Vol. 299. P. 715–717.

Солотчина Э.П., Кузьмин М. И., Солотчин П.А., Мальцев А.Е., Леонова Г. А., Даниленко И. В. Аутигенные карбонаты голоценовых осадков озера Иткуль (Юг Западной Сибири – индикаторы изменений климата // Доклады Академии наук. 2019. Т. 487. №1. С.54–59.

Юсупова А. Р., Кузина Д. М., Антоненко В. В., Крылов П.С. Первые данные элементного и минералогического состава осадочных отложений озера Шира (Хакасия) // Материалы XXXII молодежной научной школы-конференции, посвященной памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова «Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии». 2021. С. 172–174.

Юсупова А.Р., Нургалиева Н.Г. Геохимическая основа индикации изменения климата по голоценовым донным отложениям озера Банное (Южный Урал) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2021. Т. 163, кн. 3. С. 514–526. doi: 10.26907/2542-064X.2021.3.514-526.

# СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ТОПОЛОГИИ НОВОГО МИКРОПОРИСТОГО СТАННОСИЛИКАТА К<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)·2H<sub>2</sub>O CO СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ КОСТЫЛЕВИТА

Ямнова Н.А.<sup>1</sup>, Волков С.Н.<sup>2</sup>, Гурбанова О.А.<sup>1</sup>, Волков А.С.<sup>1,3</sup>, Димитрова О.В.<sup>1</sup>, Дейнеко Д.В.<sup>1</sup>, Вайтиева Ю.А.<sup>2</sup>, Аксенов С.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет, г. Москва, Россия <sup>2</sup>ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, Россия, aks.crys@gmail.com <sup>3</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, Россия

Природные и синтетические цеолитиподобные соединения со смешанными гетерополиэдрическими каркасами привлекают интерес в качестве перспективных материалов, обладающих широким спектром физических и химических, в первую очередь, сорбционных и ионообменных свойств (Chukanov et al., 2004). При этом наибольшее число представителей относится к семействам цирконосиликатов (Zubkova, Pushcharovsky, 2008), титаносиликатов (Rocha, Lin, 2005), а также силикатов редкоземельных элементов (Aksenov et al., 2019). В отличие от силикатов двухвалентного олова, кристаллические структуры силикатов четырехвалентного олова (станносиликаты), благодаря близости ионных радиусов Sn<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup>, сопоставимы со структурами цирконосиликатов, которые также являются перспективными соединениями с широким набором потенциальных, в частности, каталитических (Samanta et al., 2004) свойств. Целью нашей работы являлся синтез новых щелочных станносиликатов и их сравнительная кристаллохимия.

Монокристаллы нового синтетического станносиликата  $K_4Sn_2(Si_6O_{18}) \cdot 2H_2O$  получены методом среднетемпературного гидротермального синтеза в системе  $K_2CO_3$ :  $SnO_2$ :  $SiO_2$  при весовом соотношении компонентов 2: 1: 2, что соответствует 1 г (7.3 ммоль)  $K_2CO_3$ , 0.5 г (3.3 ммоль)  $SnO_2$ , 1.0 г (16.6 ммоль)  $SiO_2$ . Опыты проводились в течении 14 дней в стандартных стальных автоклавах объемом 6 мл, футерованных фторопластом при T = 553K и P = 7 МПа. После охлаждения продукты кристаллизации промывали холодной водой, сушили и исследовали под бинокулярным микроскопом. Полученные кристаллы представляли собой темно-коричневые прозрачные кристаллы





призматического габитуса размером до 0.2 мм. По данным качественного рентгеноспектрального анализа (растровый электронный микроскоп (РЭМ) Jeol JSM – 6480LV, энергодисперсионный дифракционный спектрометр OxfordX-MaxN) было установлено, что в их составе присутствуют атомы K, Sn, Si, O.

Кристаллическая структура K4Sn<sub>2</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)·2H<sub>2</sub>O изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристального дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (МоК $\alpha$ -излучение), оснащенного Hybrid Pixel Array детектором. Параметры моноклинной ячейки a = 6.4605(3) Å, b = 11.6357(5) Å, c = 12.9162(6) Å,  $\beta = 103.893(5)^\circ$ ; V = 942.54(8) Å<sup>3</sup>; пр. гр.  $P2_1/n$ . Структура уточнена до итогового  $R_1 = 3.18$  % с использованием 2350  $I > 2\sigma(I)$ .

Новый станносиликат K4Sn2(Si6O18)·2H2O изоструктурен минералу костылевиту  $K_4Zr_2(Si_6O_{18}) \cdot 2H_2O$  и родственным синтетическим соединениям  $K_4Pb_2(Si_6O_{18}) \cdot 2H_2O$ ,  $K_{2.65}Na_{1.35}Ti_2(Si_6O_{18}) \cdot 2H_2O$ (UND-1),  $Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}]\cdot 2H_2O_{,}$ также а K<sub>3</sub>NaSn<sub>2</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)·2H<sub>2</sub>O (AV-7), при этом соединение AV-7 является наиболее близким по составу и строению. Основу кристаллических структур K4Sn2(Si6O18)·2H2O и AV-7 «классический» гетерополиэдрический каркас. образованный составляет неразветвленными тетраэдрическими шестичленными кольцами {uB,1r}(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)<sup>6-</sup>, которые объединяются с помощью изолированных SnO<sub>6</sub>-октаэдров (рисунок).



Рисунок. Общий вид кристаллической структуры синтетического станносиликата K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)·2H<sub>2</sub>O со структурным типом костылевита (слева) и катионная сетка, соответствующая гетерополиэдрическому каркасу (справа).

Особенностью гетерополиэдрического каркаса в структурах минералов и неорганических соединений со структурой костылевита является наличие системы широких параллельных каналов, идущих вдоль [100], характеризующихся восьмиугольным сечением и топологией [3<sup>4</sup>7<sup>4</sup>8<sup>2/2</sup>], которые заполнены щелочными (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) и щелочноземельными (Ba<sup>2+</sup>) катионами, а также молекулами воды. В структуре нового станносиликата K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)·2H<sub>2</sub>O эффективная ширина каналов составляет 3.25 Å x 4.13 Å. Особенностью нового соединения является то, что это первый представитель данного семейства, каналы которого заполнены только катионами калия, располагающимися в крупных полиэдрах со средними расстояниями: <K1–Ø> = 2.874 Å (Ø = O<sup>2–</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>0</sup>), <K2–O> = 3.113 Å.

Согласно рекомендациям Международной цеолитной ассоциации и Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC), кристаллохимическая формула упорядоченных микропористых соединений может быть представлена в виде:

|состав «гостя»| [состав «хозяина»] *h* {размерность «хозяина»}





*<sub>p</sub>* {характеристика пор/каналов} (симметрия, пр. гр.).

Таким образом, кристаллохимические формулы природных и синтетических представителей со структурным типом костылевита могут быть записаны в виде:

 $|A_{4-2x}^{+}B_{2x}^{2+}(H_2O)_2|[Z_{2x}^{3+}Z_{2-2x}^{4+}(Si_6O_{18})]_h\{3\}_p\{1[3^47^48^{8/2}][100]\}(P2_1/n),$ rge  $A = Na^+, K^+; B = Ba^{2+}; Z^{3+} = In^{3+}, Z^{4+} = Zr^{4+}, Ti^{4+}, Pb^{4+}; x = 0, 1.$ 

«Классические» гетерополиэдрические каркасы, образованные МО6-октаэдрами и  $TO_4$ -тетраэдрами, которые характеризуются общей формулой  $[M_m T_m O_{3m+2n}]$  (где m : n = 1: 3), обладают широким полиморфизмом. В частности, среди станносиликатов известны также соединения  $|A_2|[Sn(Si_3O_9)](P6_3/m)$  (со структурным типом вадеита, где  $A = K^+$ , Rb<sup>+</sup>)  $|Cs_4|[Sn_2(Si_6O_{18})](P2_12_12_1)|$ (Choisnet et al.. 1973). (Lo, Lii, 2005),  $|Na_4(H_2O)_4|[Sn_2(Si_6O_{18})](C222_1)$  (Ferreira et al., 2001),  $|(F_2Na_6)|[Sn_2(Si_6O_{18})](C2/m)$  (Liao et al., 2005), минерал стоксит |Ca2(H2O)2|[Sn2(Si6O18)](Pnna) (Vorma, 1963), а также минерал пабсит  $|Ba|[Sn(Si_3O_9)](P-6c2)$  (Hawthorne, 1987) и его синтетический аналог (Choisnet et al., 1972) (оба относятся к структурному типу бенитоита).

Особенностью соединений с «классическими» гетерополиэдрическими каркасами является то, что кислородные лиганды октаэдрических М-катионов и тетраэдрических Ткатионов являются двухсвязными (p<sup>II</sup>-лиганды). Это позволяет анализировать особенности топологии катионных сеток аналогичным образом, как и для цеолитных тетраэдрических каркасов, т.е. путем их разложения на тайлинги (комплиментарно-связанные полициклические кластеры), которые образованы не только Т-, но также и М-катионами (или их аналогами). Анализ топологических особенностей и расчет сложности гетерополиэдрических [Sn<sub>m</sub>(Si<sub>3m</sub>O<sub>9m</sub>)]-каркасов В структурах станносиликатов, выполненный с использованием программы ToposPro (Blatov et al., 2014), приведен в таблице.

Несмотря на одинаковую стехиометрию m : n = 1 : 3 в гетерополиэдрических  $[Sn_m(Si_{3m}O_{9m})]$ -каркасах, большинство соединений представляют собой разные структурные типы, а кремнекислородные анионы характеризуются разной степенью конденсации и топологией. Так, в соединениях со структурным типом вадеита и бенитоита гетерополиэдрический каркас образован неразветвленными тетраэдрическими трехчленными кольцами {uB,1r}(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>), при этом эти каркасы топологически неэквивалентны и характеризуются разным набором натуральных тайлингов: [4<sup>3</sup>][3<sup>2</sup>.4<sup>3</sup>.6<sup>6</sup>] и [4<sup>3</sup>][3<sup>2</sup>.6<sup>3</sup>][4<sup>3</sup>.9<sup>2</sup>][6<sup>3</sup>.9<sup>2</sup>] соответственно для каркасов вадеитового и бенитового типов. Гетерополиэдрический каркас в структуре станносиликата |(F2Na6)|[Sn2(Si6O18)](C2/m) образован неразветвленными тетраэдрическими шестичленными кольцами {uB,1r}(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>), которые объединяются с помощью изолированных SnO<sub>6</sub>-октаэдров. В крупных каналах структуры располагаются атомы натрия и фтора, которые вместе формируют анионоцентрированный (F<sub>2</sub>Na<sub>6</sub>)-димер ИЗ реберносвязанных анионоцентрированных FNa4-тетраэдров. Топология такого каркаса описывается следующим натуральным тайлингом: [3<sup>8</sup>.4<sup>4</sup>.6<sup>10</sup>].

Гетерополиэдрический каркас в структуре изученного соединения |K4(H2O)2|[Sn2(Si6O18)], а также других представителей со структурным типом костылевита, образован двумя типами натуральных тайлингов: [3<sup>4</sup>.6<sup>2</sup>.7<sup>2</sup>]2[3<sup>4</sup>.7<sup>4</sup>.8<sup>2</sup>] (табл.).

кристаллических  $|C_{s4}|[Sn_2(Si_6O_{18})](P2_12_12_1),$ В структурах  $|Na_4(H_2O)_4|[Sn_2(Si_6O_{18})](C222_1),$ также минерала стоксита а  $|Ca_{2}(H_{2}O)_{2}|[Sn_{2}(Si_{6}O_{18})](Pnna)$ присутствуют неразветвленные одинарные тетраэдрические цепочки {uB,<sup>1</sup><sub>∞</sub>}(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>), которые объединяются изолированными SnO<sub>6</sub>октаэдрами, формируя микропористые гетерополиэдрические каркасы различной топологии. Несмотря на разный состав «гостей», а также симметрию, станносиликаты |Cs4|[Sn2(Si6O18)](P212121) и |Na4(H2O)4|[Sn2(Si6O18)](C2221) характеризуются одинаковой топологией, с одним типом натуральных тайлингов: [6<sup>3</sup>.7<sup>6</sup>].

65 
0

### Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ г. Иркутск, 21–25 ноября 2022 г.



		ndarundn		idoф idob	мулой [S	$\ln_m(\mathrm{Si}_{3m}\mathrm{O}_{9m})].$			~ muranudau	
Соелинения	Пр. гр.	Ш 3Пемент	араметрі гарной я	ы чейки	V (Å <sup>3</sup> )	Шлотность каркаса	Тайлинги	Параме	тры сложнос	ти каркаса
	N	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)		(M+T)/1000Å <sup>3</sup>		у (атом)	<i>І<sub>G</sub></i> (бит/атом)	<i>І</i> <sub>G,total</sub> (бит/эл.яч)
				K	ольцевы	е силикаты				
$[A_2[[Sn(Si_3O_9)]]$ A = K, Rb	$\frac{P6_{3}/m}{2}$	6.860– 6.943	6.860– 6.943	10.040 - 10.120	412.4- 419.1	19.09- 19.40	$[4^3][3^2, 4^3, 6^6]$	26	1.776	46.172
пабсит Ba [Sn(Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> )]	<i>P</i> -6 <i>c</i> 2 2	6.704– 6.728	6.704– 6.728	9.824– 9.838	382.3– 385.7	20.74– 20.93	$[4^3][3^2, 6^3][4^3, 9^2][6^3, 9^2]$	26	1.776	46.172
[(F2Na6)][Sn2(Si6O18)]	C2/m 2	10.539	13.953 111.58	6.517	891.2	17.95	$[3^{8}.4^{4}.6^{10}]$	26	2.931	76.211
(AV-7) $ K_3Na(H_2O)2 [Sn_2(Si_6O_{18})]$	$P2_{1/c}$	6.466	11.545	12.933	932.3	17.16	$[3^{4}.6^{2}.7^{2}]_{2}[3^{4}.7^{4}.8^{2}]$	52	3.700	192.423
K4(H2O)2 [Sn2(Si6O18)]	$\frac{P2_1/n}{2}$	6.641	11.636 103.89	12.916	942.5	16.98	$[3^{4}.6^{2}.7^{2}]_{2}[3^{4}.7^{4}.8^{2}]$	52	3.700	192.423
				ĬĬ	анрэропс	іе силикаты				
[Na4(H2O)4[[Sn2(Si6O18)]	$\begin{array}{c} C222_1\\ 2\end{array}$	7.945	10.344	11.625	955.4	16.75	[6 <sup>3</sup> .7 <sup>6</sup> ]	26	2.931	76.211
[Cs4][Sn2(Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> )]	$P2_12_12_1$ 2	7.961	10.344	11.780	970.1	16.49	<b>[6<sup>3</sup>.7<sup>6</sup>]</b>	52	3.700	192.423
стоксит  Са <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>  [Sn <sub>2</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> )]	Pnna 2	14.465	11.625	5.235	880.3	18.18	$[3^{2},4^{2},6.8^{2}][3^{2},6^{3},8^{2}]$	52	2.931	152.423





Понижение симметрии  $C222_1 \rightarrow P2_12_12_1$  отвечает соотношению «группа-подгруппа» и связана с распределением катионов в крупных пустотах, а также с локальными разворотами SnO<sub>6</sub>-октаэдров и, как следствие, искажением (Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)-цепочек. Гетерополиэдрический каркас в структуре минерала стоксита в целом близок по строению, но отличается по топологии и характеризуется следующим набором натуральных тайлингов:  $[3^2.4^2.6.8^2][3^2.6^3.8^2]$ . Крупные каналы в структуре стоксита заполнены атомами кальция и молекулами воды.

Анализ структурной сложности показал, что гетерополиэдрический каркас в структуре изученного станносиликата является одним из наиболее сложных среди аналогичных соединений ( $I_{G,total} = 192.423$  бит/элементарную ячейку). Такую же сложность имеет низкосимметричный гетерополиэдрический каркас в структуре  $|Cs_4|[Sn_2(Si_6O_{18})](P2_12_12_1)$ , но для высокосимметричного соединения сложность уменьшается до 76.211 бит/элементарную ячейку.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065 (топологический анализ), а также Госзадания ФИЦ КНЦ РАН 122011300125-2 (рентгеноструктурный анализ).

### Литература:

Aksenov S.M. et al. Crystal chemistry of compounds with lanthanide based microporous heteropolyhedral frameworks: Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of novel potassium cerium and erbium silicates // Microporous Mesoporous Mater. 2019. V. 284. P. 25–35.

Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3586.

Choisnet J., Deschanvres A., Raveau B. Evolution structurale de nouveaux germanates et silicates de type wadéïte et de structure apparentée // J. Solid State Chem. 1973. V. 7. № 4. P. 408–417.

Choisnet J., Deschanvres A., Raveau B. Sur de nouveaux germanates et silicates de type bénitoïte // J. Solid State Chem. 1972. V. 4. № 2. P. 209–218.

Chukanov N.V., Pekov I.V, Rastsvetaeva R.K. Crystal chemistry, properties and synthesis of microporous silicates containing transition elements // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 3. P. 205–223.

Ferreira A. et al. Ab Initio structure determination of a small-pore framework sodium stannosilicate // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 14. P. 3330–3335.

Hawthorne F.C. The crystal chemistry of the benitoite group minerals and structural relations in  $(Si_3O_9)$  ring structures // Neues Jahrb. Mineral. Monatshefte. 1987. P. 16–30.

Liao C.-H. et al. Synthesis, crystal structure, and solid-state NMR spectroscopy of a salt-inclusion stannosilicate: [Na<sub>3</sub>F][SnSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 25. P. 9335–9339.

Lo F.-R., Lii K.-H. High-temperature, high-pressure hydrothermal synthesis and characterization of a new framework stannosilicate:  $Cs_2SnSi_3O_9$  // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. No 4. P. 1017–1022.

Rocha J., Lin Z. Microporous mixed octahedral-pentahedral-tetrahedral framework silicates // Rev. Mineral. Geochemistry. 2005. V. 57. № 1. P. 173–201.

Samanta S. et al. Mesoporous tin silicate: an efficient liquid phase oxidative dehydrogenation catalyst // Appl. Catal. A Gen. 2004. V. 273. № 1–2. P. 157–161.

Vorma A. Crystal structure of stokesite, CaSnSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 2H<sub>2</sub>O // Mineral. Mag. J. Mineral. Soc. 1963. V. 33. № 262. P. 615–617.

Zubkova N. V., Pushcharovsky D. Y. New data on the crystal structures of natural zirconosilicates: structure refinements and ion-exchange behavior // Zeit. Krist. 2008. V. 223. № 1–2. P. 98–108.




## МИКРОЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСТОЧНИКОВ АДАКИТОПОДОБНЫХ АНДЕЗИТОВ И ДАЦИТОВ ЗАПАДНОГО САХАЛИНА: СОПОСТАВЛЕНИЕ С ИСТОЧНИКАМИ ПОРОД ВУЛКАНИЧЕСКОГО ЦЕНТРА ДАЙСЕН ЮГО-ЗАПАДНОГО ХОНСЮ

Ясныгина Т.А.<sup>1</sup>, Рассказов С.В.<sup>1, 2</sup>, Чувашова И.С.<sup>1, 2</sup>, Саранина Е.В.<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия, ty@crust.irk.ru <sup>2</sup>Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия <sup>3</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова, СО РАН, г. Иркутск, Россия

Адакиты – это породы среднего-кислого состава нормальной щелочночти с содержанием SiO<sub>2</sub> более 56 мас. % и значением Sr/Y более 40 при концентрациях Y менее 18 мкг/г. Как правило, они также отличаются от обычных андезитов и дацитов сравнительно высокими значениями La/Yb и низкими <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. Классическим примером адакитов считаются породы обнаруженные на о. Адак Алеутской островной дуги, необычные геохимические характеристики которых связывали с плавлением гранатсодержащего источника при участии компонента верхней части молодого слэба (Kay, 1978; Defant, Drummond, 1990).

Позднее магмы с адакитоподобными характеристиками обнаружили и на территориях с другими обстановками. Было показано, что участие в их выплавлении слэбового компонента необязательно, и подобные составы можно получить при плавлении нижней коры базитового состава, утолщенной в ходе андерплейтинга (Peacock et al., 1994; Castillo, 2006).

На Западном Сахалине адакитоподобные андезиты и дациты найдены на Орловском вулканическом поле (рис. 1) над краем активного Тихоокеанского слэба, погруженного в переходный слой мантии на глубину около 650 км. Вулканическое поле образует одноименная толща толеитовых базальтов и андезитов нижнеплиоценового возраста (4.7-4.0 млн лет (Shimazu et al., 1992; Рассказов и др., 2005), прорванная андезитдацитовыми экструзиями ичарского комплекса. Для дацита экструзива Ичара получена К–Аг датировка  $2.6 \pm 0.4$  млн лет (измерение С.С. Брандта, ИЗК СО РАН), обозначающая финальный эпизод вулканизма рубежа плиоцена–квартера на побережье Татарского пролива. По результатам исследования геохимических характеристик базальтов и андезитов орловской толщи, а также андезитов и дацитов экструзивных куполов Ичара, Орлова и Краснова сделан вывод, что адакитоподобный акцент связан с сахалинской фазой складчатости, сопровождавшей общую структурную перестройку в тыловой области Японской островодужной системы (Рассказов и др., 2005; 2021).

Несколько вулканов с породами, имеющими адакитоподобные геохимические характеристики, находятся также на юго-западе о. Хонсю (рис. 1). Подробно изучен вулканический центр Дайсен, представленный породами контрастного состава от базальтов до дацитов и риолитов при небольшом количестве андезитов. Наиболее ранним проявлением вулканизма здесь является базальтовый лавовый поток Цурута возрастного интервала 1.38–1.27 Ма в западной части, в дальнейшем, начиная с 1.04 Ма, развивался вулканизм среднего и кислого состава. Адакитоподобная специфика наиболее сильно проявлена в дацитах, в меньшей степени – в риолитах и андезитах (Morris, 1995; Tamura et al., 2003; Yamamoto, Hoang, 2019; и др.). По результатам геохимических и изотопных исследований, в том числе микроэлементного моделирования, происхождение этих пород является предметом дискуссии: основные версии – это участие в плавлении верхней части слэба (Morris, 1995; Yamamoto, Hoang, 2019), нижнекорового базитового компонента (Yamamoto, Hoang, 2019) и переплавление материала базальтового и/или андезитового состава в поле стабильности граната (Tamura et al., 2003). Геологическая обстановка при их





выплавлении, по-видимому, более сложная, чем на Западном Сахалине и отличается от обстановки генерации классических адакитов. Сейсмической томографией под югозападной частью о. Хонсю в районе Дайсена не выявлено сплошной субдуцирующей плиты. Отдельные высокоскоростные участки определяются на глубине от 100 до 200 км (Hasegawa et al., 2009).

В данном сообщении обсуждаются результаты микроэлементного моделирования частичного плавления источников адакитоподобных пород Западного Сахалина. Микроэлементы определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с пробоподготовкой микроволновым кислотным разложением в ИЗК СО РАН и измерениями на масс-спектрометре Agilent 7500се в ЛИН СО РАН.



Рисунок 1. *а* – схема пространственного распределения вулканизма побережья Татарского пролива и о. Хонсю в среднем и позднем кайнозое ((Рассказов и др., 2021) с изменениями). Вулканические зоны среднего кайнозоя: Северная (С), Чеховская (Ч), Западно-Шмидтовская (ЗШ); среднего–позднего кайнозоя: Окусири (О); позднего кайнозоя: Лесогорская (Л), Крильонская (КР), а также вулканические поля Хоньо (Хн) и Хамамасу (Хм). Цифрами показаны интервалы К–Аг (<sup>40</sup>Ar–<sup>39</sup>Ar) датировок и отдельные К–Аг датировки (млн лет). *б, в* – дискриминационные диаграммы для адакитов и обычных пород среднего-кислого состава (Defant, Drummond, 1990), составы пород: Западный Сахалин – (Рассказов и др., 2005; 2021), ЮЗ Хонсю – (Morris, 1995; Tamura et al., 2003; Kimura et al., 2014; Yamamoto, Hoang, 2019)

Для источников адакитоподобных андезитов использовалась модель динамического плавления (dynamic melting) (Zou, Zindler, 1996). В этой модели расплав начинает отделяться от источника, когда происходит превышение предела пористости системы, а до этого он находится в равновесии с ним. Использовались коэффициенты распределения из работ (Zanetti et al., 2004) для оливина и (Adam, Green, 2006) для остальных минеральных





фаз с добавлением данных по отдельным микроэлементам из других работ (Salters et al., 2002 и др.).

По результатам расчетов микроэлементый состав источника адакитоподобных андезитов экструзии Краснова ичарского комплекса близок к составу пиролита, обогащенного надсубдукционным водным флюидом (доля флюида 0.5 %). Содержания микроэлементов во флюиде рассчитывались по методу, предложенному (Tatsumi, Kogiso, 1997) на основе состава измененного базальта океанических хребтов и подвижностей микроэлементов, определенных экспериментально в работе (Kogiso et al., 1997). По аналогии с адакитоподобными породами Дайсена со сходным распределением РЗЭ, значениями La/Yb, Nb/Y и Sr/Y, предполагается, что в источнике андезитов ичарского комплекса имеется примесь материала нижней коры. В качестве такового выбран состав стандартного образца роговообманкового габбро JGb-2 (hornblende gabbro) Японского геологического общества (GSJ), который использовался при моделировании плавления источника адакитоподобных пород Дайсена, наряду с составом N-MORB (Yamamoto, Hoang, 2019). Доля нижнекорового компонента в составе источника адакитоподобных пород ичарского комплекса составляет не менее 7 %. По модальному минеральному составу получившийся источник характеризуется преобладанием клинопироксена (50 %), кроме него присутствует ортопироксен (20%), амфибол (16%), оливин (10%) и гранат (4 %). Степень частичного плавления, оцененная по соотношению La/Yb – Yb, составляет от 4 до 8 % (рис. 2 а, б).



Рисунок 2. Микроэлементные и редкоземельные спектры адакитоподобных пород Западного Сахалина, нормированные к пиролиту и хондриту (McDonough, Sun, 1995) в сравнении со спектрами расплавов, полученными с помощью микроэлементного моделирования (черным цветом, F – степень частичного плавления).

При использовании модельного источника подобного типа для андезитов орловской вулканической толщи доли нижнекорового и надсубдукционного флюидного компонентов





понижаются до 5 % и 0.2 %, соответственно, при более низкой степени частичного плавления от 1.5 до 2.0 %.

Для источника дацитов ичарского комплекса использовалась модель равновесного немодального частичного плавления на основе уравнений (Shaw, 1970) (non-modal batch melting). Для получения спектров РЗЭ дацитов, изогнутых в средней части (рис. 2 г), и тренда с обратным наклоном на диаграмме (La/Yb)n – (Yb)n, который прослеживается для дацитов экструзий Ичара и Орлова, в источнике магм должно происходить плавление преимущественно граната. Выбранная модель позволяет легко учесть подобные условия. В микроэлементном составе источника дацитов доли нижнекорового материала и надсубдукционного флюидного компонентов повышаются, соответственно, до 12 % и 1 %. Исходный модальный минеральный состав в начале плавления: клинопироксен (61 %), амфибол (30 %) и гранат (9 %). Состав плавящейся фазы: гранат (65 %), клинопироксен (20 %), амфибол (15 %), степень частичного плавления более высокая, от 7 до 12 % (рис. 2 в, г).

Таким образом, согласно расчетам на основе микроэлементного состава пород, от андезитов орловской толщи к андезитам и дацитам ичарского комплекса в составе модельных источников магм последовательно увеличиваются содержания граната и амфибола, степень частичного плавления, доли нижнекорового и надсубдукционного флюидного примесных компонентов. Из двух примесных компонентов преобладает нижнекоровый. Дациты экструзий Ичара и Орлова с наиболее выраженными адакитоподобными характеристиками соответствуют плавлению клинопироксен-амфиболгранатового источника в неравновесных условиях с постепенным исчезновением граната. Компонент молодого слэба (типа MORB) в модельных источниках отсутствует.

В работе использовалось оборудование ЦКП «Ультрамикроанализ», ЛИН СО РАН.

#### Литература:

Рассказов С.В., Мельников О.А., Рыбин А.В., Гурьянов В.А., Ясныгина Т.А., Брандт И.С.,

Брандт С.Б., Саранина Е.В., Масловская М.Н., Фефелов Н.Н., Жаров А.Э. Пространственная смена глубинных источников кайнозойских вулканических пород западного побережья Южного Сахалина // Тихоокеанская геология. 2005. Т. 24. № 2. С. 10–32.

Рассказов С.В., Рыбин А.В., Дегтерев А.В., Чувашова И.С., Ясныгина Т.А., Саранина Е.В. Плиоценовый адакитоподобный акцент андезитов и дацитов на Орловском вулканическом поле (о. Сахалин) // Геосистемы переходных зон. 2021. Т. 5. № 3. С. 255–274.

Adam J., Green T. Trace element partitioning between mica- and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behavior // Contrib. Miner. Petrol. 2006. V. 152. P. 1–17.

Castillo P.R. An overview of adakite petrogenesis // Chinese Sci. Bull. 2006. V. 51. P. 1–12.

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.

Hasegawa A., Nakajima J., Uchida N., Okada T., Zhao D., Matsuzawa T., Umino N. Plate subduction, and generation of earthquakes and magmas in Japan as inferred from seismic observations: An overview // Gondwana Res. 2009. V. 16. P. 370–400.

Kay R.W. Aleutian magnesian andesites: Melts from subducted Pacific Ocean crust // J. Volc. Geotherm. Res. 1978. V. 4. P. 117–132.

Kogiso T., Tatsumi Y., Nakano S. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts // Earth Planet. Sci. Lett. 1997. V. 148. P. 193–205.

McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // Chem. Geol. 1995. V. 120. P. 223–253. Morris P.A. Slab melting as an explanation of Quaternary volcanism and aseismicity in southwest Japan // Geology. 1995. V. 23. P. 395–398.

Peacock S.M., Rushmer T., Thompson A.B. Partial melting of subduction oceanic crust // Earth Planet. Sci. Lett. 1994. V. 121. P. 227–244.





Salters V.J.M., Longhi J., Bizimis M. Near mantle solidus trace element partitioning at pressures up to 3.4 GPa // Geochem., Geophys., Geosys. 2002. V. 3. P. 1–23.

Shaw D.M. Trace element fractionation during anataxis // Geochim. Cosmochim. Acta. 1970. V. 34. P. 237–243.

Shimazu M., Furuyama K., Kawano Y., Okamura S., Ohira H., Yamamoto G. K–Ar ages, major element compositions and Sr, Nd isotope ratios of volcanic rocks from the western hart of south Sakhalin, USSR // J. Min. Petr. Econ. Geol. 1992. V. 87. P. 50–61.

Tamura Y., Yuhara M., Ishii T., Irino N., Shukuno H. Andesites and dacites from Daisen volcano, Japan: partial-to-total remelting of an andesite magma body // J. Petrol. 2003. V. 44. P. 2243–2260.

Tatsumi Y., Kogiso T. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 2. Origin of chemical and physical characteristics in arc magmatism // Earth Planet. Sci. Lett. 1997. V. 148. P. 207–221.

Yamamoto T., Hoang N. Geochemical variations of the Quaternary Daisen adakites, Southwest Japan, controlled by magma production rate // Lithos. 2019. V. 350–351. 105214.

Zanetti A., Tiepolo M., Oberti R., Vannucci R. Trace-element partitioning in olivine: modelling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt // Lithos. 2004. V. 75. P. 39–54.

Zou H., Zindler A. Constraints on the degree of dynamic partial melting and source composition using concentration ratios in magmas // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 711–717.

## GRANITIC MAGMATISM IN MONGOLIA: TECTONIC ENVIRONMENT, GEOCHRONOLOGY, GEOCHEMISTRY AND METALLOGENY

#### Gerel O.

Geoscience Center, Mongolian University of Science and Technology, Ulaanbaatar, Mongolia, gerel@must.edu.mn

Mongolia situated between the Siberian craton in the north, and Tarim and North China cratons in the south is a core part of the Central Asian Orogenic Belt, a long-lived giant structure stretching from the Ural Mountains to the Pacific Ocean. Mongolia is considered to be an example of accretionary collage assembled by subduction and closure of the Paleo-Asian and Mongol-Okhotsk oceans and composed of Precambrian microcontinents, Neoproterozoic-Early Cambrian ophiolitic units, Paleozoic arcs and back-arcs and accretionary wedges, built during subduction processes, and Mesozoic-Cenozoic cover. Granitic rocks occupy more than 30 percent of Mongolian territory, forming large orogenic belts or isolated post-orogenic plutons and contain granitoid-related economic ore deposits: porphyry Cu-Au-Mo, orogenic gold, W-Sn and rare earth (Gerel et al., 2005).

Neoproterozoic to Late Mesozoic granitic rocks record several cycles of arc, back-arc, continental rift, continental arc and intraplate magmatism, which produced a large volume of juvenile continental crust during the compressional and extensional tectonic regime.

Proterozoic intrusions occur in microcontinents forming large massifs composed of tholeiitic to calc-alkaline plagiogranite, tonalite, granite-granodiorite and granite-gneiss. Ediacaran-Early Cambrian (551–524 Ma) tonalite-granodiorite-granite suites formed in an island arc environment in the Lake zone (Rudnev et al., 2016) and other Caledonian provinces. Early Paleozoic intrusions formed mainly in an arc and occur in the Lake zone, a giant island arc system, which stretches from North to Southeast. The isotopic ages of Early Paleozoic granitoids vary between 515 to 440 Ma (Yarmolyuk et al., 2011). Large batholith-like granitoid bodies common in Western and Central Mongolia formed in arc environment and have a typical I-type geochemical signature. Gabbro-diorite- plagiogranite rocks were derived from the depleted lithospheric source.

Middle Paleozoic (Devonian-early Carboniferous) intrusive rocks are known from Mongolian Altai and Northern and Southern Mongolia. In Mongolian Altai, the Khovd and Altai complexes of gabbrodiorite-diorite-tonalite-plagiogranite and granite series dated at 426–413 Ma and in Southern Mongolia dated at 433 Ma show also a younger radiogenic age of 365 Ma. In





Southern Mongolia, Late Devonian-Early Carboniferous and Carboniferous granitoids occur in subduction-related volcanic-plutonic belts with calc-alkaline I-type granitoids, andesite series volcanic rocks, and alkaline monzodiorite- monzonite series rocks. Porphyritic quartz-monzodiorite is the main host intrusion for the giant Oyu Tolgoi porphyry copper deposits dated at 373 to 366 Ma (Wainwright et al. 2011). The Shuteen granitoid complex hosting the same name porphyry Cu-Au deposit has an Rb-Sr age of 321 Ma and adakitic geochemistry. Carboniferous continental arc-related granites are composed of biotite tonalite, quartz diorite, granodiorite, and granite. In Northern Mongolia, alkaline nepheline syenite and syenite with K-Ar ages of 342–256 Ma were formed in rift or back-arc environment complexes related to volcanic arc granites. Early Carboniferous granitoid rocks are known from Southern Mongolia, and Late Carboniferous granitoids formed in Mongolian Altai, Khangai-Khentii, and Northern and Southern Mongolia

Late Paleozoic magmatism is widespread in Central Mongolia. In Late Paleozoic, it was an active continental margin of Eurasia, and elongated volcanic-plutonic belts of calc-alkaline andesite, basaltic andesite, granodiorite-granite-leucogranite, and alkaline monzonite-syenitequartz syenite series were generated. Permian volcanic and granitic rocks are the most abundant in Mongolia developing volcanic-plutonic complexes. Many researchers grouped the Permian period together with Early Triassic (208-240 Ma) and granitoid rocks are mainly related to riftogenesis in Early Permian (270 Ma) in Gobi-Altai and Late Permian (265-249 Ma) in Northern Mongolia. The Khangai Batholith which occupies an area of 120,000 km2 has a similar age (270-250 Ma). The Khangai Batholith that intruded Devonian- Carboniferous turbidites and Precambrian and Neoproterozoic-Cambrian rocks consists of subduction-related calc-alkaline Itype granitoid related to an active continental margin. The eNd(t) values in the Khangai Batholith granitoids vary from 0.1 to 1.3 showing a depleted source containing approximately 80% of juvenile mantle-derived component (Jahn 2004). The U-Pb zircon ages of the Khangai Batholith granitoid vary from 261 Ma to 241 Ma. The Khangai Batholith is surrounded by the Northern Mongolian and Gobi-Altai belts. These belts comprise a bimodal volcanic series and alkaline intrusions (Yarmolyuk et al. 2008). In this stage, the Paleozoic arc accreted to the Siberian continent and resulted in the intrusion of calc-alkaline granitic rocks and small- and medium-sized alkaline plutons. Permian granitoids are widespread in Central, Eastern, and Southern Mongolia. In Southern Mongolia, one of the world's largest Khanbogd alkaline granite plutons of 295 and 267 Ma Rb-Sr age was formed. In the Orkhon-Selenge, the Selenge complex shows the Permian-Early Triassic age of 290–230 Ma.

Mesozoic rocks are spread mainly in Eastern Mongolia. Two stages are distinguished: Early Mesozoic, e.g., Triassic-Early Jurassic (230–175 or 250–170 Ma), and Late Mesozoic, e.g., Mid-Late Jurassic-Early Cretaceous (175–135 or 171–100 Ma). Mesozoic magmatism is mainly associated with the Mongol-Okhotsk belt that extends from Khangai in Central Mongolia to the Pacific Ocean for more than 3000 km (Zonenshain et al. 1990). Mesozoic granites are medium to felsic in composition and form a large Khentei Batholith of calc-alkaline medium to high K, metaluminous to slightly peraluminous I type, with arc geochemistry enriched in LILE and LREE, and depleted in HFSE, Ba, Sr and P. Permian Kahngai and Late Triassic-early Jurassic Khentei batholiths are also interpreted as formed by a mantle plume. Intraplate magmatism has enriched mantle source EMI, EMII, also DM and HIMU (Kovalenko et al. 2004).

Most of the granitic rocks in the territory of Mongolia belong to the calc-alkaline I type and alkaline A type with a restricted distribution of the S type granites. I type granitic rocks are calcalkaline of basic-intermediate to felsic composition, arc-related, metaluminous to slightly peraluminous, medium to high K, enriched in LILE and LREE and depleted in HFSE with high Th/Yb and Ta/Yb ratios. The Paleozoic granitic rocks have iSr of 0.704–0.705, and mainly positive  $\varepsilon$ Nd and  $\varepsilon$ Hf values, whereas in Central Mongolia, older granites (450–500 Ma) show negative  $\varepsilon$ Hf and  $\varepsilon$ Nd isotope value suggesting involvement of ancient crust in their origin. The majority of granites were derived formed from isotopically depleted source. Few granites mainly muscovite





and garnet-bearing leucogranites are f S-type collisional (Altai Complex). Other granites are intraplate and were formed in a post-orogenic extensional environment predominated behind the arc. Alkali granites mainly are high K and peralkaline, enriched in HFSE, LILE and LREE and depleted in Ba, Sr, P. Alkali granites formed in rifts but still many show an isotopically depleted source. Alkali granites are mainly related to A2 type generated after subduction from a basaltic or metagreywacke source. A very special type with strong peraluminous phases resulted from I-type granites during prolonged fractionation with H<sub>2</sub>O and F fluids of magmatic and post-magmatic origin (Li-F granites)

During progressive subduction, continental crust acquired the geochemical features of arc subducted material, and therefore granites melted from the continental crust show geochemical features of island arc granites.

Igneous-related mineralization reflects the type of magmatism, long late-stage fractionation, host and external fluids and exposure level. The position of Mongolia and accretionary structures are favorable for world-class deposits. From Neoproterozoic through Phanerozoic subduction and accretion, in the island and continental magmatic arc environment, calc-alkaline andesitic magmatism and granitoids were generated, and the main types of economic metallic mineral deposits are porphyry Cu-Mo-Au (Oyu Tolgoi, Tsagaan Suvarga, Erdenetiin Ovoo; Kharmagtai) orogenic Au (Boroo, Gazuurt) and Au placers (Zaamar); post-orogenic stockwork and vein complex of Sn, W, Mo, F, Be, Li, Ta, Nb (Ikh Khairhan, Yeguzer,Tsagaandavaa) and Sn placers (Modot); REE carbonatite and alkaline intrusion-related REE-Nb-Zr (Mushgai Khudag, Khotgor, Lugiin Gol, Khalzan Buregtei) formed in a rift environment.

The study was supported by grant No. 20-55-44002 Mong \_ a from the Russian Foundation for Basic Research.

### **References:**

Gerel, O., Amar-Amgalan S., Oyungerel, S. Myagmarsuren, S., Kirwin, D., Armstrong, R., Herrington, R., Seltmann, R. Granitoids and related mineralization in Mongolia: petrochemistry and mineral deposits GIS. //Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge, 2005a, Vol. 2. Springer, pp. 1137–1140

Jahn, B.M., Capdevila, R., Liu, D.Y., Vernon, A., Badarch, G., 2004b. Sources of Phanerozoic granitoids in Mongolia: geochemical and Nd isotopic evidence, and implications for Phanerozoic crustal growth. J. Asian Earth Sci., 23, 629–653.

Kovalenko V.I., Yarmolyuk V.V., Kovach V.P.,Kotov A.V.,Kozakov I.K., Sal'nikova E., Larin A.M. Isotope provinces, mechanisms of generation and sources of the continental crust in the Central Asian mobile belt: geological and isotopic evidence. 2004 // Journal of Asian Earth Sciences 23(5) p. 605–627. http://dx.doi.org/10.1016/S1367-9120(03)00130-5

Rudnev S.N., Izokh A.E., Borisenko A.S., Gas'kov I.V. Granitoid magmatism and metallogeny of the Lake Zone in Western Mongolia (by the example of the Bumbat-Hairhan area)//Russian Geology and Geophysics. Vol. 57, Issue 3, 2016. P.207–224. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.02.001

Wainwright A., Tosdal R., Forster CH., Kirwin D., Lewis P., Wooden J. Devonian and Carboniferous arcs of the Oyu Tolgoi porphyry Cu-Au district, South Gobi region, Mongolia 2011// Geological Society of America Bulletin 123(1-2):306–328. http://dx.doi.org/10.1130/B30137.1

Yarmolyuk, V.V., Kovach, V.P., Kovalenko, V.I. et al. Composition, sources, and mechanism of continental crust growth in the Lake zone of the Central Asian Caledonides: I. Geological and geochronological data. Petrology 19, 55–78 (2011). https://doi.org/10.1134/S0869591111010085

Zonenshain, L.P., Kuzmin, M.I., Natapov, L.M., 1990, Geology of the USSR: a Plate-Tectonic Synthesis, American Geophysical Union, Geodynamic Series, v. 21





# ANALYSIS OF STRUCTURAL-TECTONIC AND PETROPHYSICAL FEATURES OF PRODUCTIVE HORIZONS OF MISHOVDAG UPLIFT

## Karimov V.M., Ganbarova S.A.

#### Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan. vaqifkerimov1968@gmail.com

The Mishovdag structure is one of the largest structures in the Lower Kura depression. It is located in the northeastern part of the depression. The territory of this structure is represented by hills extending in the north-west-south-east direction. The largest of them are Boyuk Mishovdag, Kichik Mishovdag and Gizdag hills, which are in fact geomorphological reflections of the Pliocene fold on the earth's surface. The absolute height of these hills is 297.4, 281.7 and 294.4 m, respectively. The slopes of the hills are complicated by very deep ravines and are partially filled with volcanic breccias ejected by mud volcanoes (Allen et. al., 2002).

The geological structure of the field associated with the Mishovdag structure is composed of Productive series, Akchagil and Quaternary sediments (Ganbarova et al., 2022; Ganbarova 2022). At the same time, Pontian (Miocene) sediments were observed in the section of some wells.

In most parts of the structure, the sediments of Baku, Absheron and Akchagil stages are crop out to the day. However, the sediments of Productive series are crop out to the day in the crest position of the structure. The limps of the fold are covered with modern and ancient Khazar sediments and volcanic breccias.

The sediments of Productive series are represented of alternating different colored sands, sandstones and clays. Clay interlayers up to 20 separate sandy horizons. The high sand content in the cross-section (50-55%) is mainly characteristic of the upper horizons. The total thickness of the PS is 3105 m (well 59).

Interpretation of the well sections drilled in the field revealed that the sediments of the Akchagil stage consist mainly of clays. Carbonate sand interlayers are also found in the lower part of section of the stage. The thickness of the stage varies between 60-190 m on drilled wells.

The sediments of the Quaternary period are represented by alternation of sand and clay in the lower part of the section. However, the upper part of the section is represented alternation of strata of sandy loam and clay loam. The thickness of the section varies between 20-230 m according to well data.

Sediments of the Absheron stage are represented by all three substages. The cross section of the stage consists of alteration of sand, sandstone and clay. In some cases, there is an alternation of limestone and bark limestone in the section (upper Absheron). Unlike other substages (upper and lower), the sediments of the middle Absheron stage are more sandy. The total thickness of the stage is 1700 m (Hasanov et al., 2021).

The Pontian sediments are composed of clays according to the analysis of well sections.

The Mishovdag uplift is located on the Kalamaddin-Bandovan anticline zone between the lesser Harami (in the northeast) and Kalmas (in the north-west) structures. The uplift is represented by a brachianticline, 20-25 km long and 4-6 km wide. Brachianticline has a sharply asymmetrical structure. The southwestern limb is steep, inclined at an angle of  $25-45^{\circ}$ , while the northeastern limb is flat and characterized by an inclination angle of  $7-25^{\circ}$ .

The arch of the fold is complicated by a large regional fault along a longitudinal axis, during which the northeastern limb rises 100-200 m relative to the southwestern. The longitudinal fault does not reach the northwestern periclinal of the fold. It is touched to east latitudinal fault where located far from of wells 19 and 436 and is die out.

The fold is also complicated by latitudinal faults ranging in amplitude from 50 to 250 m, mud volcanoes, and numerous mud springs and salses. In this sense, the fold is divided into blocks. Mud springs and salses are mainly associated with normal faults, revers faults and lateral slip-type faults.





Oil and gas manifestations were found in the first exploration wells drilled in the Mishovdag structure, but its industrially significant oil and gas content was determined in 1956 and put into operation as an oil field. As a result of testing the wells drilled in the structure, it was found that the main oil content is related to the I, II and III horizons of the Productive series, and relatively to the IV and XII horizons. The oil saturation of the field is mostly related to the I and III horizons. As a result of the analysis, the oil and gas content is mainly related to the horizons identified in the north-western limb of the fold (Karimov et al., 2020).

The oil saturation of the blocks and horizons is different. Horizon I of the PS is productive in the 1, 1a, 1b, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11 and 12 blocks. Horizon II is oil-bearing in the 1, 1a, 1b + c, 2, 5, 6, 9 blocks. Horizon IV is oil-rich in blocks of 1b + c and 5, and horizon XII is oil-bearing in blocks of 1, 2, 3, 4, and 5.

Due to the influence of bottom and contour waters, the reservoirs of the horizons of the PS are also water bearing. There is no regularity in the oil- and water-saturation of the reservoirs.

The oil of the Mishovdag field is highly resinous and paraffinic. The density of oil in the I horizon is 0.861-0.918 g/cm<sup>3</sup>, in the II horizon 0.876-0.907 g/cm<sup>3</sup>, in the III horizon 0.866-0.913 g/cm<sup>3</sup>, in the IV horizon 0.875-0.893 g/cm<sup>3</sup>.

The petrophysical characteristics of the main oil reservoirs of the field were analyzed. A graph was drawn to observe the change of reservoir properties depending on the depth (fig.).



Figure 1. Changes petrophysical properties depending on depth

From the graph of the change of reservoir properties depending on the depth, it can be seen that the reservoir properties of rocks at different depths are expressed in different values. Porosity is more than 20 % in most cases. If it is 28.9 % at 506 m, but 13.9 % at 2175 m depth. At this depth, the reservoirs are mainly composed of siltstone and sandstone. Apparently, this was due to the fact that fine siltstones filled the pores of sand and sandstone reservoirs. This also affected the permeability of the reservoirs. Thus, at this depth, the permeability of the reservoirs was  $32.1 \cdot 10^{-15}$  m<sup>2</sup>. It is clear from the analysis of the graph that the reservoir properties of the rocks even occurred by leaps and bounds at some depths.

According to the research conducted in the Mishovdag area, it can be said that the sediments in which the deposit is located consist mainly of alternating layers of sand, sandstone, aleurolite and aleurites of the Productive series with clay layers. At some depths, changes in porosity and permeability occurred by leaps and bounds. The reason for the wide range of petrophysical quantities in the area is due to the lithological heterogeneity of the complexes, the diversity of bedrock depths and tectonic conditions. The high reservoir properties in the deep-seated layers of





structures close to this field allow us to predict the presence of oil and gas reservoirs in the deep layers of the studied area.

## **Reference:**

Allen M.B., Jones S., Ismail-Zadeh A., Simmons M.D., Anderson L. Onset of subduction as the cause of rapid plioceneq-quaternaru subsidense in the South Caspian basin. Geology. 2002. V. 30 (9). pp. 775–778. https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0775:OOSATC>2.0.CO;2

Ganbarova Sh.A. et. al. Relationship between the oil and gas potential of the Lower Kura depression with its structural-tectonic structure and mud volcanism, VURO, № 3, 2022, p.798-809.

Ganbarova Sh.A.. Analysis of structural and tectonic characteristics of the Lower Kura depression (the case of the structure of Kalamadin), VURO, № 2, 2022, pp. 306–312. DOI 10.34755/IROK.2022.63.54.056

Hasanov A.B., Ganbarova Sh.A. Distribution characteristics clay content in the section of SCB (for example the Gamamdag-deniz-Nakhchevan field) News of Azerbaijan high technical educational institutions,  $N_{2}$  3, ASOIU, 2021, pp.12–16.

Karimov V.Yu., Gasanov A.B., Gurbanov V.Sh., Abbasova G.G. Petrophysical characteristic of deep oil and gas reservoirs in inland and offshore fields in Azerbaijan. *Eurasian Mining*. 2020. №1. pp. 3–8. DOI:10.17580/em.2020.01.01

## CENOZOIC LONG-LIVED BAZMAN VOLCANO IN WESTERN BALUCHESTAN, EAST IRAN: SOME PROBLEMS, MELT INCLUSIONS, AND CONSTRAINTS

Romanko A.<sup>1</sup>, Imamverdiyev N.A.<sup>2</sup>, Vikentev I.<sup>3</sup>, Balashova A.<sup>4</sup>, Rashidi B.<sup>5</sup>, Hedari M.<sup>6</sup>, Savichev A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, a-romanko@ya.ru <sup>2</sup>Baku State University, Baku, Republic of Azerbaijan

<sup>3</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>4</sup>Institute of Geochemistry and Petrology, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland

<sup>5</sup>Satrap Resources, Perth, Australia <sup>6</sup>Pars Kani, Tehran, Iran

Some problems concerning long-lived Miocene (N<sub>1</sub>, ca. 20 Ma) – Late Quaternary (Q<sub>3</sub>?) Bazman volcano and surrounding area in the eastern Iran were studied. Unusual/unique? Lowtemperature (average T= 690 °C) and High-water glass of melt inclusions in Quartz from acid rocks were defined by several independent methods for the first time. These High/very High – water (up to 8.2 (9) wt % H<sub>2</sub>O) melt inclusions have average Na<sub>2</sub>O=2.40 and K<sub>2</sub>O=3.62 wt % (Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O=0.67). Sometimes rhyolites have high Cu and Zn values similar even to one in basalts. Important ore inheritance since Eocene (Pg<sub>2</sub>) economic porphyry copper (Cu-Au±Mo) deposits (PCD) – until Quaternary (Q) is proposed. Thermal or general geological anomaly of this region is proposed by a complex analysis too. This anomaly is maybe responsible for anomalous: Cenozoic melts (generated, as proposed, due to decompression from enriched lithosphere mantle, hydrated by slab-derived fluids), tectonics, and metallogeny (including maybe important epithermal Au-mineralization in Bazman volcano system) ± rich hydrocarbons (HC or oil - gas).

Baluchestan in the east Iran and west Afghanistan, Middle East is, surely, a very interesting but poorly studied region by a political reason with, however, different and interesting different metallogeny (including Cu porphyry deposits – PCD), Au, Cu-Ni-Co, FeCrO<sub>2</sub> (chromite) etc. The first data on acid melt inclusions in the rocks; also, data on rocks and some geological ones on Cenozoic long-lived Bazman volcano and its vicinity, eastern Iran are reported. Melt inclusions were studied by a team led by known Professors: V. Naumov and Prokof'ev (Prokofiev). Brief outline on general geology is further.





The study of melt inclusions in east Iran by several independent methods was led, as was said earlier, by Prof. V. Naumov as a specialist in thermometry since 1969! and Prof. V. Prokof'ev (Naumov et al., 2010; Prokof'ev et al., 2000 etc.). Minimal concentration for analysis is 0.1 wt % while standard deviation is equal or less than 10 %. General geology of the region studied is given here. Data on melt inclusions from Late Cenozoic rocks of Lesser Caucasus by Prof. Imamverdiyev were also used (Imamverdiyev, 2003; Dilek et al., 2010). Some similarities in behavior of melt inclusions from these regions were revealed. The role of alkalinity (K, Na) is higher in melt inclusions of Lesser Caucasus that is in agreement with its magmatism (Imamverdiyev, 2000; Romanko et al., 2018).

*Outline of geology.* Long-lived Cenozoic (ca. 20–0.040 Ma or N<sub>1</sub>-Q) Bazman stratoVolcano (further in a text – Bazman volcano or simply Bazman, 28°07' N and 60°00' E, ca 3.490 m high (ca. 11 500 feet), prominence (relation to the lowest vicinity topography) – ca 2.4 km) is located in nearly non-populated desert in the SE Iran, in Urumieh-Dokhtar or Sahand-Bazman, or Central Iranian belt – more than 1700 km long (up to 1900 km, fig 1). This belt extends from northwest (NW) to southeast (SE) and is accompanied by Cenozoic magmatic rocks (Daliran et al., 2005; Keskin, 2005; Kopp et al., 2000; Regard et al., 2010; Richards et al., 2012; E. Romanko et al., 1984).



**Figure 1.** Cenozoic long-lived (ca. 20 Ma – 0.040 Ma or N1-Q) stratoVolcano Bazman (ca 3.49 km high, diameter of crater is about 0.5 km). Isometric extrusion body R-82 studied is approximately 2 km to the east – north-east (E-NE). NE fault across volcano to younger Taftan stratoVolcano could be seen from this space image. From a site: maps-for-free.

This belt is a result of Cenozoic subduction of oceanic crust beneath the Central Iranian block (Keskin, 2005; Kopp et al., 2000; Richards et al., 2012; Romanko et al., 2018 etc.). Very important economic Cu-Au (+- Mo, also Re?) porphyry deposits of large region directly deal with Cenozoic (mainly Pg3-N1) magmatism. Epithermal mineralization (including Au one) in and the very important world class deposit with similar elements relates with younger Neogene-Quaternary (N-Q) rocks (Daliran et al., 2005; Richards et al., 2012; E. Romanko et al., 2000; Sholeh et al., 2016).

Long lived Bazman volcano is a now rather dormant one than active, despite its fumaroles were reported. No historic eruptions of Bazman are known and no volcanic risk is proposed here. He is quieter volcano comparing to younger and more active Taftan volcano (ca 4 km high, is located ca. 125 km to NE from Bazman volcano). Topography of Bazman is surely not so young comparing to fresh one of Taftan volcano too. Data about the second – lesser top of Bazman (top 2), about 3 km high, NE from the main top – are under discussion. Analysis of Bazman area (since



Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ г. Иркутск, 21–25 ноября 2022 г.



Paleogene (Pg)? calc-alkaline granitoids – untill Quaternary again calc-alkaline volcanites) concludes long-lived volcanic-plutonic association here.

Some data on melt inclusions and volcanic rocks. The mutual study of melt inclusions by independent methods was led, as was said before, by known Professors: V. Naumov and V. Prokof'ev (Naumov et al., 2010 and Prokof'ev et al., 2000). Melt inclusions were discovered in quartz (Qtz) of acid volcanites R-82 etc. – ca 2 km to the east of Bazman volcano top etc. (fig. 2–6). Our special thanks to N. Kononkova (GEOKHI RAS, Moscow) for analyzing of glass at Cameca SX 100 electron microprobe under 15 kV power, 30 nA current, and also,  $12 \times 12$  and  $5 \times 5$  micrometers scanning at the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow (Naumov, 2010; Prokof'ev et al., 2000). The minimal concentration for analysis is 0.1 wt %, standard deviation is equal or less than 10 % (tables 1–4; fig. 7 and 8).



**Figure 2.** Thin section in CPL (cross-polarized light or X – as symbol). R-82 sample, calk-alkaline rhyolite. Bazman volcano. Light Quartz – down of thin section.



Figure 3. Thin section in PPL (plane-polarized light or II – as symbol). R-82 sample, calkalkaline rhyolite. Bazman volcano. Quartz – down of thin section. Dark grains – ore minerals (magnetite is proposed).





**Figure 4.** Thin section in PPL (plane-polarized light). R-82-6 sample, calk-alkaline rhyolite. Bazman volcano. Dark grains – ore minerals (magnetite is proposed etc.). There is higher concentration of  $Fe_2O_3$  total = 7.81 wt % and Cu = 70 and 146, Zn = 170, Pb=20, and Ni = 20 ppm in some samples.

**Figure 5.** Thin section in CPL. R-82-7 sample, calk-alkaline rhyolite. Bazman volcano. Dark grains – ore minerals (magnetite etc.).





Eight glasses of melt inclusions in quartz of volcanites were analyzed. The average composition of glasses (wt %, N=8) is as follows (tables 1–2; spider-diagram as fig. 7) (wt %):  $SiO_2 = 72.58$ ,  $TiO_2 = 0.10$ ,  $Al_2O_3 = 11.24$ , FeOt = 0.70, MnO = 0.05, MgO = 0.12, CaO = 0.74, Na<sub>2</sub>O = 2.40, K<sub>2</sub>O = 3.62, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.07, Cl = 0.14 and S = 0.02, Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O = 0.67 (K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 1.5). Average sum of components is 91.77 wt %, that means that nearly 8.2 wt % of water (H<sub>2</sub>O) in the melt could be while maximal water content could be even as high as 9 wt %. Also, Horiba Raman spectroscopy from the Lomonosov Moscow State University shows obvious peak of water in glass of melt inclusions. 6.4 wt % average value of water was estimated here while maximal one is up to 7.7 wt %.



**Figure 6.** Thin section in CPL (cross-polarized light), calc-alkaline andesite R-25 with a porphyry texture (Romanko et al., 2000. 2005) (ca.1 km to the east from the top (ca. 3.5 km high) of Bazman stratovolcano.

Wt %.  $SiO_2 = 61.79$ ,  $TiO_2 = 0.52$ ,  $Al_2O_3 = 17.10$ ,  $Fe_2O_3 = 1.16$ , FeO = 3.53, MnO = 0.10, MgO = 3.04, CaO = 5.25,  $Na_2O = 4.11$ ,  $K_2O = 1.58$ ,  $P_2O_5 = 0.19$ ,  $Na_2O/K_2O = 2.60$ ; Rb = 40, Sr = 418, Y = 19, Zr = 138, Nb = 7; K/Rb = 328. Pyroxene is with a rim, Plagioclase tables are white, groundmass includes Plagioclase microlites too.



CsRbBaTh UNbTa K LaCePbPr Sr P NdZrSmEu Ti Dy Y YbLu

Figure 7. Spider-diagram of Sun and McDonald, 1989 (normalized to primitive mantle) for glasses from melt inclusions in Quartz of acid rocks R-82.

Bazman volcano – stars, average spider for 5 melt inclusions while red circles – spider for single glass from melt inclusion #8 with minimal  $H_2O = 4.00$  wt %. Points: the very hosted acid rocks R-82 (N=2) and dacites R-75, Bazman volcano area (N=1). Note for subduction-like non-flat patterns with Nb-Ta, Sr, Eu negative anomalies versus Pb positive anomaly. Sr-deficit (negative anomaly) is characteristical here versus a positive Sr-anomaly in adjacent (compensated?) intraplate N-Q rocks of this large region (Romanko et al., 2018). Spider-diagrams of Thompson, Pearce, and Wood etc. are with similar characteristics.







Figure 8. Spider-diagram of Sun and McDonald, 1989 (normalized to primitive mantle) for glasses from melt inclusions in Quartz of acid rocks R-82.

Bazman volcano – stars, average for 5 melt inclusions; red circles – spider for single glass from melt inclusion #8 with minimal  $H_2O = 4.00$  wt %). Points: hosted Bazman volcano acid rocks R-82 (N=2) and dacites R-75 (N=1); more: rhombuses and blue circles: similar Cu-bearing (up to very high 2.4 wt % Cu) basaltic trachyAndesites, Nb-deficit, Pg<sub>2</sub> age, Abbas-Abad Cu-mining area, NE Iran, samples of M. Heidari et al (for a comparison due to regional Cu-mineralization). Note for subduction-like non-flat patterns with Nb-Ta; Sr, Eu negative anomalies versus Pb positive anomaly. Spider-diagrams of Thompson, Pearce, and Wood etc. are with similar characteristics.

Ν	Glasses of melt inclusions, number (1–8)					Average			
Component wt %	1	2	3	4	5	6	7	8	N=8
SiO <sub>2</sub>	72.7	72.78	72.59	74.5	71.44	71.96	72.03	72.61	72.58
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.14	0.14	0.10	0.07	0.09	0.13	0.06	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.88	11.39	11.40	11.55	11.1	11.17	11.12	11.31	11.24
FeO	0.68	0.75	0.71	0.72	0.71	0.62	0.72	0.72	0.70
MnO	0.05	0.07	0.05	0.08	0.06	0	0.07	0	0.05
MgO	0.08	0.12	0.12	0.12	0.13	0.16	0.13	0.13	0.12
CaO	0.68	0.74	0.72	0.75	0.77	0.74	0.79	0.71	0.74
Na <sub>2</sub> O	2.49	2.63	2.22	0.7	2.64	2.78	2.88	2.83	2.40
K <sub>2</sub> O	3.69	3.69	3.74	3.12	3.57	3.7	3.71	3.75	3.62
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.02	0.03	0	0.04	0.14	0.15	0.12	0.07
Cl (ppm)	0.11	0.13	0.12	0.12	0.16	0.13	0.15	0.16	0.14
S (ppm)	0.02	0.04	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02
Sum	91.52	92.50	91.87	91.77	90.70	91.52	91.89	92.42	91.77
Raster, m-6	12×12	12×12	20×20	5×5	12×12	12×12	12×12	12x12	_

 Table 1. Rock chemistry: major elements in wt %; Cl and S in ppm. 8 glasses of melt inclusions from acid rocks R-82





Ν	1	2	3	4	5	6
	Inclusion	Inclusion	Inclusion	Inclusion	Inclusion	Average.
Component	#1	# 5	# 6	# 7	# 8	N=5
H <sub>2</sub> O, wt %	5.25	5.07	4.72	5.15	4.00	4.84
F, ppm	129	154	108	125	108	124.8
Li	19.5	22.9	28.9	43.3	217	66.32
Be	1.21	1.16	1.12	1.23	0.73	1.09
В	52.8	50.5	48.4	52.4	30.9	47.0
V	7.93	7.51	7.92	9.42	8.32	8.22
Cr	1.15	0.87	1.01	1.23	1.57	1.17
Cu	33.0	18.2	22.1	34.0	33.3	28.1
Rb	106	98	102	109	105	104
Sr	64.1	60.7	64.4	64.0	61.0	62.8
Y	10.6	9.44	10.1	10.3	9.23	9.93
Zr	60.4	66.4	60.2	60.9	57.7	61.1
Nb	9.12	9.99	9.16	9.51	8.34	9.22
Та	1.00	0.96	0.98	1.18	0.99	1.02
Ba	547	550	549	575	535	551.2
La	17.0	15.6	16.9	17.4	15.9	16.6
Ce	32.0	31.6	33.4	33.3	30.5	32.2
Pr	2.92	2.54	2.69	2.96	2.69	2.76
Nd	10.4	8.91	9.92	10.3	8.34	9.57
Sm	1.58	1.59	1.72	1.68	1.55	1.62
Eu	0.06	0.31	0.24	0.36	0.21	0.24
Gd	1.38	1.51	2.14	1.21	1.51	1.55
Dy	1.47	1.48	1.47	1.54	1.44	1.48
Er	1.50	1.15	1.17	1.52	1.11	1.29
Yb	1.40	1.35	1.45	1.56	1.41	1.43
Lu	0.23	0.21	0.23	0.25	0.21	0.23
Hf	2.02	2.34	1.69	2.09	2.03	2.03
Pb	4.64	4.09	4.65	6.10	5.06	4.91
Th	10.0	9.00	9.45	9.76	9.08	9.46
U	3.11	3.08	2.89	3.16	2.93	3.03
Th/U	3.2	2.9	3.3	3.1	3.1	3.1
La/Yb	12	12	12			11.6
(La/Yb)N	8.1	1.1	7.8	7.5	7.5	7.8
Eu/Eu*	0.12	0.62	0.38	0.78	0.42	0.47

**Table 2.** Trace element chemistry:  $H_2O$  in wt %; F and trace elements in ppm. Five (5) glasses of melt inclusions from acid rocks R-82. Cu = 34 ppm (marked) is fairly high for these acid rocks.

**Notes.** Inclusion numbers (# 1, 5-8) are the same as in previous table 1. Bold font – for noted higher concentration and Cu as an important ore element in the whole Iran and here too. Data used in (fig. 7 and 8).

Some conclusions on melt inclusions are as follows:

1. Unusual High/very High water and low-T melt inclusions were firstly discovered by independent methods in acid rocks (samples R-82, fig. 4) of long-lived Bazman volcano. H<sub>2</sub>O content is from 6.9 to 8.2 (9) wt %. Low temperature, T = 690 °C, is, however, fairly high for the very late (maybe the very final or post-volcanic) Quaternary (Q<sub>3</sub>?) acid rocks of long-lived Bazman volcano. Also, temperature in dacites of Bazman volcano area (samples R-75 with Na<sub>2</sub>O = 2.87, high K<sub>2</sub>O = 4.51 wt %, and Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O=0.76) is suddenly high/very high T – up to 1220 °C – as in basalts.





2. Melt inclusions are not typical for Neogene? intraplate rocks in the region and also for subduction-related Eocene (Pg<sub>2</sub>) trachybasalts, latites, trachyandesites etc. in the Abbas-Abad Cumining area, NE Iran (samples of M. Heidari et al.). Similarity for melt inclusions behavior in Cenozoic rocks of east Iran and Lesser Caucasus was found (Romanko et. al., 2018 etc.).

**Table 3.** Whole-rock chemistry: major elements (wt %) and trace elements (ppm) of the host acid rocksR-82 (1-2) and R-25-2 andesite (3) from the Bazman volcano.

Ν	1	2	3
Component	R-82, late leucoRhyolite, T=690°C, H <sub>2</sub> O = up to 8.2 (9) wt. %	R-82-5, rhyolite, XRF data	R-25-2, Andesite, XRF and wet chemistry
SiO <sub>2</sub>	85.02 and 86.00	_	61.79
TiO <sub>2</sub>	0.60	1.12	0.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.00	_	17.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.21	_	1.16
$(Fe_2O_3t)$	_	4.04 (and 7.8)	_
FeO	1.10	_	3.53
MnO	0.02	0.12	0.10
MgO	0.52	-	3.04
CaO	0.29	0.99	5.25
Na <sub>2</sub> O	0.28	-	4.11
K <sub>2</sub> O	0.21	4.35	1.58
$P_2O_5$	0.09	-	0.19
Rb, ppm	10 (and 8)	93 (and <10)	40
Ba	390	781	_
Sr	440 (and 426)	478	414
Ni	10 (and 8)	20 (and 27)	_
Со	4	-	_
Cr	11	(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <64)	_
V	55	-	_
Cu	17	70 (and 146)	_
Zn	8	170 (and low= 6!)	_
Pb	20	16	_
Zr	136 (and 138)	516 (and 136)	138
Y	13 (and 7)	36 (and 10)	19
Nb	6 (and 5)	(Ga = 8)	7
Sc	6.5	—	—
Th	3	—	—
U	1	—	—
La	15	56	—
Ce	28	104	—
K/Rb	230	370	328

**Notes.** 1–2: water (H<sub>2</sub>O) content in these acid calc-alkaline rocks – up to 8 (9) wt% (average = 6.9 wt %). K and Rb have waited positive correlation for rock glasses. Bold font – higher and noted concentration. Cu and Zn are similar to those in some world basalts (Kovalenko and Yarmoluk, Ed., 1983; Luchitsky, 1985; Marakushev, 1988; Shilov, 1999; Naumov et al., 2010 etc.). 3: R-25-2, calc-alkaline andesite, ca. 1 km to the east of Bazman volcano top, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (ISr) = 0,70456+-0,05, (Romanko et al., 2018).

3. Acid Quaternary (?) rocks have higher concentration of ore elements, similar to ones in even some basalts. Ore inheritance of important economic porphyry Cu deposits (PCD) with Cu-





Au +- Mo (+- Re?) since Eocene – Miocene ( $Pg_2 - N_1$ ) – until Late Pleistocene, Quaternary (Q3?) is proposed.

Please note our conclusions as follows:

1. Unusual High-water (H<sub>2</sub>O up to 8.2 (9) wt %) melt inclusions were discovered in acid rocks of long-lived Cenozoic (Neogene, ca. 20 Ma – Late Quaternary) Bazman volcano by independent methods for the first time.

**Table 4.** Composition of melt inclusions glass (wt %) in plagioclase (1, 3), host Plagioclase – Andesine (2, 4), host Hi-K dacite R-75, Bazman area (5), leucorhyolite from Bazman volcano, and plagioclase standards (7–9) due to A. Betekhtin, 1953.

Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	74,77	58,69	74,48	58,36	65,39	85,02	58,16	56,05	62,43	72,58
TiO <sub>2</sub>	0,19	0,01	0,15	0	0,42	0,6	_	_	-	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,94	24,77	14,53	24,71	13,71	4	26,57	28,01	23,7	11,24
FeO	0,58	0,23	0,53	0,28	2,93	3,64	_	_	-	0,7
MnO	0,08	0	0,04	0,02	0,057	0,02	_	-	-	0,05
MgO	0,12	0,01	0,1	0,05	1,39	0,52	_	_	_	0,12
CaO	1,52	6,68	1,69	7,15	2,08	0,29	8,35	10,05	5,09	0,74
Na <sub>2</sub> O	3,88	7,22	3,02	6,9	2,87	0,28	6,92	5,89	8,84	2,42
K <sub>2</sub> O	3,93	0,49	4,1	0,46	4,51	0,21	_	_	-	3,62
<b>P</b> <sub>2</sub> <b>O</b> <sub>5</sub>	0,26	0	0	0,04	0,11	0,09	_	_	-	0,07
Cl	0	0	0,01	0	_	_	_	_	_	0,14
S	0,01	0,01	0,01	0,01	-	-	_	-	-	0,02
Sum	98,28	98,11	98,66	97,98	_	_	_	_	_	91,77

**Notes.** 1, 3 – melt inclusions glasses in plagioclase, 2, 4 – host minerals – plagioclase, 5 – host dacite R-75 (data for calc-alkaline andesite R-25, ca. 1 km to the east from the top of Bazman volcano are: Rb = 40, Sr = 418, Y = 19, Zr = 138, Nb = 7), 6 – leucorhyolite from eastern Bazman volcano, 7–9 plagioclase standards: 7 – andesine, SiO<sub>2</sub> = 58.16, empirical formula – Na<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>Al<sub>1.4</sub>Si<sub>2.6</sub>O<sub>8</sub>, chemical formula of andesine – (Na,Ca) (Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, 8–9 – plagioclase, theoretical composition: Pl # 50 (8) and Pl # 25 (9), by A. Betekhtin, 1953. 10 – glass of melt inclusion from acid rocks R-82, average, N=8 (from table 1). Bold font – for higher and noted data.

2. Sometimes these young acid rocks have higher concentration of ore elements, similar to ones in even basalts. Ore inheritance from important economic porphyry copper deposits (PCD) with Cu-Au  $\pm$  Mo since Eocene - Miocene (Pg<sub>2</sub> - N<sub>1</sub>) – until Late Pleistocene, Late Quaternary (Q<sub>3</sub>?) is evaluated. This inheritance is seen in spiders Pg<sub>2</sub> - Q<sub>3</sub> with (Ba, Na, Ta)-deficit etc.

3. Thermal (or general geological) anomaly (as a result of mantle component involvement) in the whole region is proposed by a complex analysis. This anomaly is responsible for anomalous magmatism in this large region since Eocene (Pg<sub>2</sub>), tectonics, metallogeny (including economic one), and maybe hydrocarbons (HC or oil – gas) activity. Hydrocarbon fields etc. need really a fairly thermal regime and a higher permeability with the help of faults due to a theory. Also, there are preliminary data about gravity anomaly in this region too.

4. Common source for Cenozoic volcanoes on a linear structure: Bazman – Taftan (the youngest, highest, and the most active volcano) – Soltan (Pakistan) – is proposed in this large region. Long-lived (N1, ca. 20 Ma – Q) Bazman volcanic-plutonic association relates to proximity from mantle window due to lithosphere delamination and also – from African superplume. To the east – in Pamir, Tajikistan, only Neogene? deep rare alkaline the very intrusions (similar to High K-lamproites) could be realized due to strong collision. The latter is a result of known indentor – tectonic wedge - quickly moving from Himalayas to the very Pamir. Opposite to intrusions mentioned, many Neogene – Quaternary volcanites erupt in Turkey – Iran – Pakistan etc. Active 268





volcanoes of Caucasus, Armenia, Turkey, and Iran erupt here due to mentioned anomaly of this important region.

We are especially grateful to outstanding regional trio: Drs. A. Houshmandzadeh, M.A.A. Nogole-Sadat<sup>†</sup>, and E. Romanko<sup>†</sup> for a leadership during field works in eastern Iran and great help; also special thanks to V. Naumov and V. Prokof<sup>°</sup> ev for a multi-help, very important analytics, and consultations; N. Kononkova for analyses of melt glass at the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; also – to V. Volkov<sup>†</sup>, L.N. Romanko<sup>†</sup> and many others for discussion and different help.

This research was made due to the State program of Geological Institute RAS.

### **References:**

Daliran F., Paar W.H., Neubauer F., and Rashidi B., 2005. New discovery of epithermal gold at Chahnali prospect, Bazman volcano, SE-Iran. Society for Geology Applied to Mineral Deposits Biennial SGA Meeting, 8th, Beijing, China, 18–21 August 2005. Proceedings. V. 2. P. 917–919.

Dilek Y., Imamverdiyev N.A., Altunkaynak N., 2010. Geochemistry and tectonics of Cenozoic volcanism in the Lesser Caucasus (Azerbaijan) and the peri-Arabian region: collision-induced mantle dynamics and its magmatic fingerprint. Int. Geol. Rev. 52 (4-6), 536–578.

Di Muro A., Villemant B., Montagnac G., Scaillet B., Reynard B., 2006. Quantification of water content and speciation in natural silicic glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal microRaman spectrometry. Geochimica et Cosmochimica Acta. 70. P. 2868–2884.

Imamverdiyev, N.A., 2000. Geochemistry of Late Cenozoic Volcanic Complexes in the Lesser Caucasus. Nafta Press, Baku,192 p. In Russian.

Imamverdiyev, N.A., 2003. Rare earth element geochemistry of Late Cenozoic volcanic series in the Lesser Caucasus. Geochemistry Int. 41 (4), 379–394.

Keskin M., 2005. Domal uplift and volcanism in a collision zone without a mantle plume: Evidence from Eastern Anatolia. http://www.mantleplumes.ord/Anatolia.html.

Kopp C., Fruehn J., Flueh E.R., Reichert C., Kukowski N., Bialas J., and Klaeschen D., 2000. Structure of the Makran subduction zone from wide-angle and reflection seismic data. Tectonophysics. V. 329. P. 171–191.

Luchitsky I.V., 1985. Palaevolcanology. M: Nauka. 235 p. In Russian.

Naumov V.B., Kovalenko V.I., Dorofeeva V.A. et al., 2010. Mean composition of magmatic melts in main geodynamic settings by melt inclusions study in minerals and glasses. Geochemistry Internartional. N 12. P. 1266–1288. In Russian.

Marakushev A.A., 1988. Petrology. M: Nauka. 211 p. In Russian.

Prokof'ev V.Yu., Bortnikov N.S., Zorina L.D., Kulikova Z.I., Matel N.L., 2000. The Darasun intrusive-related gold-polimetallic deposit, Eastern Transbaikalia, Russia: Petrochemical, melt and fluid inclusion, REE and stable isotope (O, C, and S) studies Applid Mineralogy. Rammlmair et al. (eds). Balkema, Rottertdam, Brookfield. P. 399–402.

Regard V., Hatzfeld D., Molinaro M., Aubourg C., Bayer R., Bellier O., Yaminifard F., Peyret M., and Abbassi M., 2010. The transition between Makran subduction and the Zagros collision: Recent advances in its structure and active deformation. Geological Society of London, Special Publication. V. 330. P.41–64.

Richards J.P., Spell T., Rameh E., Razique A., and Flectcher T., 2012. High Sr/Y magmas reflect arc maturity, high magmatic water content, and porphyry  $Cu \pm Mo \pm Au$  potential: Examples from the Tethyan arcs of central and eastern Iran and western Pakistan. Economic Geology. V. 107. P. 295–332.

Romanko A., Imamverdiyev N.A., Prokof'ev V., Vikentev I., Rashidi B., Savichev A., Heidari M., 2018. Some new and previous materials on Alpine magmatism, tectonics, melt and fluid inclusions, and metallogeny in Eastern Iran. International Journal of Mining Science. V. 4. Issue 1. P. 11–28.

Romanko A., 2005. New data on Cenozoic sub-alkaline rocks of the east Iran. Reports of the Russian Academy of Sciences. Earth Sciences. V 404, N 7, pp. 510–513.

Romanko E., Kokorin Y., Krivyakin B. et al., 1984. Outline of metallogeny of Anarak Area (Central Iran). Ministry of mines and metals. Geological Survey of Iran. Rep. 21, Tehran. Technoexport, 136 p.

Romanko E., Romanko A., Houshmandzadeh A. et al., 2000. Some new data on Cenozoic magmatism and mineralization in eastern Iran. 31 IGC. Abstracts. Brasil.





Romanko E., Voinkov D., Houshmandzadeh A. et al., 2000. Characteristic features of ore mineralization in the Sistan – Baluchistan Province, SE Iran: evidence from fluid inclusions data. International conference on geology of Mediterranean belt. Abstracts. Beograd.

Sholeh A., Rastad E., David Huston D., Gemmell J. B., Taylor R. D., 2016. The Chahnaly Low-Sulfidation Epithermal Gold Deposit, Western Makran Volcanic Arc, Southeast Iran. Economic Geology. V. 111. P. 619–639.

Sobolev, A.V. 1996. Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information. Petrology, 4(3): 209–220.

## THE MODERN STATE OF THE HYDROGEOLOGICAL CONDITIONS OF THE GANIKH-AYRICHAY VALLEY

Tagiyev A., Zeynalova S.

Azerbaijan State Oil and Industry University, allahverdi.taghiyev@gmail.com z7sevil@mail.ru

In the eastern part of the Ganikh-Ayrichay foothill plain, it is surrounded by Dashakhilchay from the west, Bumchay, Zaglichay from the east, the southern slopes of the Great Caucasus Mountains from the north, the Acinohur heights from the south and in the north-west of the South Caspian basin. The length of the working area is 40 km, the width is 15 km, and the area is 600 km<sup>2</sup> (fig. 1.).



Figure 1. Geological map of the study area

The following orographic units are distinguished within the boundaries of the research area and adjacent regions: the southern slopes of the Greater Caucasus, the Ganikh-Ayrichay valley and the Acinohur elevation. The absolute height in the drainage part of the southern slopes of the Greater Caucasus along the northern edges of the working area is 3000–3500 m, in the contact areas with the working area it is 700–800 m. The Ganikh-Ayrichay valley is a large orographic unit, a sloping-flat valley depression with a large area. The absolute height of the ground surface along the northern edges of the valley is 400–800 m, and on the southern edges (at the junction of Ganikh and Ayrichay) it is 188 m (Geology of Azerbaijan, 2008).

The age, lithological and petrographic composition of the rocks distributed in the research area, weathering, transport of the rocks distributed in those areas, etc. is related to Jurassic sediments are widely distributed in the northern part of the research area, in the subducting arch part of the Great Caucasus anticlinorium (Israfilov, Yu.H., 2016). Upper Jurassic sediments are mainly developed in this area (fig. 2).





In order to study the impact of climate change on underground water in the Ganikh-Ayrichay valley, the changes of multi-year atmospheric precipitations and the multi-year changes of regime parameters of groundwater were studied (fig. 2).

The climate of the Ganikh-Ayrichay valley is characterized by mild hot summers and dry winters (Taghiyev A.Sh.). The Great Caucasus mountain range blocks the Ganikh-Ayrichay valley from the flow of cold air from the north, creating a mild subtropical climate type in its territory. As you go up the slope, the temperate-warm climate type is replaced by a cold climate. The graph of changes in the amount of atmospheric precipitation in recent years is given below.



Figure 2. Scheme of perennial atmospheric precipitation in the Ganikh-Ayrichay valley

Ground water horizon is formed as a single underground water horizon in the initial parts of the bearing cones. In the central parts of the bringing cones in the southern direction, the groundwater horizon is divided into several pressurized water horizons with clay and loam layers, as mentioned above. Since clay and clay layers do not have regional development, soil and pressurized water horizons form a single system with a single hydraulic connection (Tagiev, I.I. et al. 2017, Tagiev, I.I. et al. 2021).

Groundwater is widespread everywhere in the Ganikh-Ayrichay valley. An accurate description of the underground waters of the Ganikh-Ayrichay valley up to a depth of 300 m has been reflected in a number of research works. Groundwater in the areas where exploratory work is being conducted has been studied based on numerous well data. The depth of the groundwater is fully compatible with the morphological conditions of the area where it is spread. Thus, along the northern edges of the valley, in the upper parts of the flow cones of the rivers, the depth of groundwater is 70–100 m, and in the southern areas, at the foot of the flow cones and in the intercone sediments, it varies from a few cm to several meters (Tagiyev I.I. et al. 2022, Karimov V.M. et al. 2021).

The depth of the ceilings of pressurized water horizons was revealed by means of wells at a depth of 4.0 m to 177 m. In large parts of the studied areas, ceilings of pressurized water are spread at a depth of 30–40 m. Piezometric levels of pressurized water are located both below the ground surface (up to 71.0 m) and above the ground surface (+35 m). The slope of the surface of the piezometric level corresponds to the slope of the earth's surface. The slope varies from 0.05 to 0.0025.

The detected thicknesses of pressurized waters vary from 9.5 to 319 m. The layers that separate groundwater and pressurized water consist of clays or pebbles and pebbles with clay complement. According to the data of the wells dug during the earlier geological-exploratory works in the territory of the valley, the thickness of the separating layers ranges from 5–10 m to 45 m. However, as mentioned, these separating layers do not have regional development anywhere in the Ganikh-Ayrichay valley.





Most wells drilled for pressurized water are characterized by a large flow fountain. Depending on the lithological composition of the cut in the wells subjected to the mechanical suffosis process, as a result of the strong flow of sand, these wells fail due to subsidence in the area around the well.

The seepage coefficient of rocks in dry rocks ranges from 0.1-45.1 m/day to 70–80 m/day. Water permeability is 17–65 m<sup>2</sup>/day in the foothill zone, 12500 m<sup>2</sup>/day in the center of Agchay's intake cone, and 1663 m<sup>2</sup>/day around the village of Sinjan. The transmission coefficient of the piezometric level varies between  $3.9 \times 104 - 1.35 \times 107$  m<sup>2</sup>/day. Pressurized groundwater is sweet everywhere, its mineralization rate is 0.1-0.6 g/l, and its chemical composition is calcium carbonate. The quality indicators of pressurized water are suitable for drinking and household purposes.

The influence of climate changes in the Ganikh-Ayrichay valley leads to the creation of very complex unique hydrometeorological conditions, including the occurrence of anomalous atmospheric events during the year. Studies conducted on the effects of climate change on the Ganikh-Ayrichay valley show that the increase in air temperature and evaporation eventually leads to a decrease in water resources. As a result of the decrease in precipitation, water consumption in rivers may decrease or increase. For this, determining the balance of water resources, taking into account climate change, plays a major role.

As a way out of the problem, it is necessary to use water resources efficiently. After river waters, underground waters take the second place in terms of usage. For this reason, a unified groundwater management system should be created.

Global climate change will lead to disruption of the hydrological regime of water sources, mainly to changes in the quantity and quality of water resources. As a result of climate change, a sharp increase in the degree of water mineralization in the lower parts of the rivers will become inevitable.

Analysis of available meteorological data shows that various natural phenomena, including severe and persistent drought, may occur unexpectedly. In order to be ready for it, the gradual increase of existing water resources, the creation of water-saving, techniques and technologies, the development of new agrotechnical measures and the integrated management of water resources are one of the important conditions.

#### **References:**

Geology of Azerbaijan. 2008. Vol. VIII. Hydrogeology. Baku, Nafta-Press. 380 p.

Israfilov, Yu.H, Israfilov, R.H., Guliyev, H.H., Efendiyev, G.M. 2016. Risk assessment of the water resources losses of the Azerbaijan republic due to climate changes. news of ANAS, Earth Sciences,  $N_{2}$  3–4. 37–47.

Taghiyev A.Sh. Climate change and water resources management. İnternational Scientific Cenference on Sustainable Development. Baku, 24-25 november, 2017. 55–61.

Tagiev, I.I., Babaev, N.I. 2017. Some geochemical and hydrogeological, regularities of formation and distribution of mineralwaters of Azerbaijan. XXXIX International scientific-practical conference, Actual problems in modern science and ways of their solutions, Moscow, 15–19.

Tagiev, I.I., Kerimov, V.M. 2021. Prospects for the development of alternative energy and the use of thermal waters in Azerbaijan. Ural Geolog. Journal. 3 (141). 51–57.

Tagiyev I.I., Ismailova M.M., Karimov V.M., Sharifov J.J. Groundwater of Ganikh-Ayrichay foothills on the prospects of use Reliability: Theory and Applications, Special Issue № 3 (66) Volume 17, 2022, 113–118. DOI: https://doi.org/10.24412/1932-2321-2022-366-76-81

Kerimov V.M., Sharifov, J.J., Mammadli, M.Z. 2021. Hydrogeological conditions of the Ganykh-Ayrichay valley. In the book: the development of science and practice in a globally changing world in terms of risks. Collection of materials of the IV International scientific-practical conference. Makhachkala. c. 71–76. DOİ: 10.34755/irok.2021.46.94.048





# ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТОДИКИ «ХИМИЧЕСКОЙ АБРАЗИИ» ДЛЯ U-Pb (ID-TIMS) ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТАМИКТНОГО ЦИРКОНА

Иванова А.А., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Плоткина Ю.В., Галанкина О.Л. Институт геологии и геохронологии докембрия Российской Академии наук, г. Санкт-Петербург, Россия, anna al ivanova@mail.ru

Кристаллическая структура циркона с высокими содержаниями урана и тория, а также содержащего включения урансодержащих минералов, в различной степени подвергается разрушению в результате авторадиационного облучения. Этот процесс приводит к потере радиогенных свинца и урана и нарушению U/Pb изотопных отношений в цирконе, что выражается в несогласованности (дискордантности) полученных для него оценок возраста.

Проведенные нами эксперименты с цирконом из редкометальных гранитоидов позволили продемонстрировать принципиальную возможность геохронологических исследований метамиктного циркона с высокой дозой авторадиационного облучения и выявить оптимальные параметры его предварительной обработки.

В качестве объекта исследований выбран циркон из редкометальных щелочных гранитов месторождения Снежное (Восточный Саян), щелочных гранитов Астыгского и Арысканского массивов (Восточный Саян) и циркона из берилла Супруновского пегматитового месторождения (хр. Акиткан, Иркутская область). Этот циркон характеризуется не только высокими содержаниями урана и тория, но и обилием различных включений, в том числе уран и- торий-содержащих минералов. Рассчитанная для такого циркона доза накопленного авторадиационного облучения свидетельствует о высоком содержании «аморфной» фазы. При этом распределение подобных доменов в кристаллах может быть неравномерным. Метамиктный циркон в большинстве случаев характеризуется строением и низкой интенсивностью люминесценции. Получение «пористым» достоверных оценок U-Pb возраста для таких цирконов без предварительной обработки практически невозможно. Как было показано ранее на примере циркона из гранитов Тургинского массива (Иванова и др., 2021), применение «химической абразии» (кислотной обработки смесью 35 % HF + 15 % HNO<sub>3</sub> в пропорции 5:1 при t = 180-220 °C) с предшествующим высокотемпературным отжигом в течение 48 ч при t = 850 °C (Mattinson, 2005) позволяет получать надежные оценки возраста для такого циркона. Высокотемпературный отжиг в течение 48 ч позволяет улучшить степень кристалличности циркона, что проявляется на рамановских спектрах в сдвиге пика моды v<sub>3</sub> (SiO<sub>4</sub>) (около 1000 см<sup>-1</sup>) в более высокочастотную область, а также на катодолюминесцентных изображениях в увеличении интенсивности свечения.

Циркон из щелочных редкометальных гранитов месторождения Снежное представлен идиоморфными и субидиоморфными короткопризматическими кристаллами размером до 600 мкм, К<sub>удл</sub> = 1.0–1.3. Огранка зерен определяется призмой {100} и дипирамидами {111}, {101}, {102}. Кристаллы непрозрачные, темно-коричневого цвета, характеризуются низким двупреломлением, содержат большое количество минеральных включений, среди которых присутствуют альбит, мусковит, флюорит, галенит, гематит, кварц, а также торит, монацит, ксенотим, Мп-колумбит. Циркон характеризуется низкой люминесценцией, значительным количеством «аморфных» доменов, в некоторых случаях наблюдаются реликты магматической зональности. Содержание тория достигает 2.2 мас. % ThO<sub>2</sub>, урана – до 0.7 мас. % UO<sub>2</sub>. Рассчитанная доза авторадиационного облучения составляет в среднем  $D_{\alpha} = 3.4 \times 10^{18}$  α-расп/г, для некоторых кристаллов – до  $D_{\alpha} = 6.4 \times 10^{18}$  α-расп/г. Для этого циркона использовалась «мягкая» кислотная обработка (180 °C с экспозицией 3–4 часа), которая позволила получить конкордантную оценку его возраста 311±1 млн лет,





соответствующую возрасту образования редкометальных гранитов месторождения Снежное. Увеличение времени экспозиции или повышение температуры до 220 °C приводит к существенному растворению циркона и увеличению погрешностей измерения изотопных отношений и степени дискордантности полученных оценок возраста.

Циркон в щелочных гранитах Арысканского месторождения представлен крупными идиморфными кристаллами дипирамидального облика размером 0.2–1.0 мм. Циркон преимущественно непрозрачный, реже полупрозрачный, его цвет изменяется от светлокоричневого до темно-бурого. Он «насыщен» разнообразными включениями, среди которых наиболее распространены торит и ксенотим. Также диагностированы бастнезит, флюорит, альбит, кварц, КПШ. Содержание тория составляет 0.1–0.5 мас. % (может достигать 2.0 мас. %) ThO<sub>2</sub>, урана – до 0.3 мас. % UO<sub>2</sub>, иттрия – до 2.7 мас. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рассчитанная доза авторадиационного облучения достигает  $D_{\alpha} = 1.0 \times 10^{19} \alpha$ -расп/г (в среднем –  $D_{\alpha} = 2.1 \times 10^{18} \alpha$ -расп/г). Единичные зерна циркона, отобранные для U-Pb геохронологических исследований, были подвергнуты «мягкой» (4 ч при 180 °C) и «стандартной» (2 ч при 220 °C) кислотной обработке, что привело к сильному протравливанию кристаллов, однако, они слабо фрагментировались и сохранили дипирамидальный облик. «Необработанные» зерна циркона позволили получить конкордантные оценки его возраста – 448±1 млн лет (СКВО – 0.031, вероятность – 0.86).

Циркон из щелочных гранитов Астыгского массива образует крупные (200–500 мкм) идиоморфные кристаллы дипирамидального облика. Циркон непрозрачный, имеет темно-коричневую окраску. В зернах присутствуют крупные (до 100 мкм) включения альбита, флюорита, КПШ, амфибола, и мелкие включения торита и фазы с LREE. Циркон обладает низкой интенсивностью люминесценции, что, вероятно, связано с высоким содержанием урана (0.2–0.8 мас. % UO<sub>2</sub>) и тория (до 0.6 мас. % ThO<sub>2</sub>); зональность практически не проявлена. В некоторых участках кристаллов определено высокое содержание иттрия – до 2.3 мас. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рассчитанная доза авторадиационного облучения в среднем составляет D<sub> $\alpha$ </sub> = 5.2 × 10<sup>18</sup>  $\alpha$ -расп/г с максимальными значениями D<sub> $\alpha$ </sub> = 1.2 × 10<sup>19</sup>  $\alpha$ -расп/г. Циркон из гранитов Астыгского массива подвергался исключительно «мягкой» обработке (4 ч при 180 °C) в связи с высокой степенью его метамиктности. Циркон из этой пробы интенсивно фрагментировался с образованием мелкодисперсного остатка, что определяется как существенным нарушением структуры самого циркона, так и обилием крупных включений, растворившихся в процессе обработки. Для изученного циркона конкордантная оценка возраста соответствует 446±1 млн лет (СКВО – 0.41, вероятность – 0.52).

Циркон, который наблюдается в виде включений в берилле Супруновского месторождения, представлен крупными (до 300-500 мкм) непрозрачными кристаллами серо-коричневого цвета. В нем присутствуют включения минералов Th, U, HREE и Fe. Содержание урана доходит до 2.3 мас. % UO<sub>2</sub>. Рассчитанная доза авторадиационного облучения достигает  $D_{\alpha} = 2.3 \times 10^{19} \alpha$ -расп/г (в среднем –  $D_{\alpha} = 5.2 \times 10^{18} \alpha$ -расп/г). Кислотная обработка при температуре 220 °С с экспозицией 2-3 ч привела к существенной фрагментации кристаллов циркона с образованием мелкодисперсного остатка, однако, количество материала оставалось достаточным для U-Pb геохронологических Циркон, обработанный образом, характеризуется исследований. таким низким содержанием обыкновенного свинца. Обработка в течение 4 ч при 180 °С приводит к меньшей фрагментации циркона, однако не позволяет полностью убрать нарушенные зоны, что приводит к более высокому содержанию обыкновенного свинца и более низким отношениям <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb. Возраст изученного циркона оценивается в 332±2 млн лет (СКВО -0.13).

Геохронологические исследования, в том числе, локальными методами, подобного циркона практически нереализуемы. Однако проведение U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований становится возможным с использованием методики





«химической абразии» с предшествующим высокотемпературным отжигом. Исследования при помощи рамановской спектроскопии подтверждают эффективность применения предварительного высокотемпературного отжига, повышающего степень кристалличности слабо нарушенных доменов циркона и их устойчивость при дальнейшей кислотной обработке. Оптимальными параметрами для метамиктного циркона предлагается считать температуру 180 °С при экспозиции в течение 4 часов, однако для кристаллов большого размера (0.2 - 1.0)мм), обладающих чуть более высокой интенсивностью катодолюминесценции, возможно повышение температуры обработки до 220 °C при длительности экспозиции не превышающей 2 ч. Примером может послужить циркон из бериллов Супруновского месторождения: несмотря на крайне высокие значения дозы авторадиационного облучения, этот циркон обладает достаточной интенсивностью катодолюминесцентного свечения, косвенно свидетельствующей об устойчивости кристаллической решетки.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-05-00437) и государственной темы НИР FMUW-2022-0003. Аналитические исследования выполнены в ЦКП ИГГД РАН и РЦ «Геомодель» Научного парка СПбГУ.

#### Литература:

Mattinson J.M. Zircon U-Pb chemical abrasion «CA-TIMS» method: combined annealing and multistep partial dissolution analysis for improved and accuracy of zircon ages // Chem. Geology. 2005. V. 220. P. 47–66.

Иванова А.А., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Плоткина Ю.В., Толмачева Е.В., Сырицо Л.Ф., Бочаров В.Н. U-Pb (ID-TIMS) датирование высокоурановых метамиктизированных цирконов: новые возможности известных подходов. Петрология. 2021. Т. 29. № 6. С. 656–667.





# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрамова В.Д.	156	Даулетова А.Б.	120
Аксенов С.М.	247	Дейнеко Д.В.	247
Александров И.С.	210	Джуманиязов Д.И.	61
Андреичев В.Л.	135	Димитрова О.В.	247
Анин В.К.	115	Дорошкевич С.Г.	217
Аулбах С.	59	Дриль С.И.	206
Бабич В.В.	72	Егранов А.В.	238
Баданина И.Ю.	26	Екайкин А.А.	171
Базаров Б.А.	195	Жарикова А.А.	165
Баталин Г.А.	245	Земко М.В.	238
Безносова Т.М.	42	Ибраева К.	124
Безрукова Е.В.	77	Иванов А.В.	87.156
Белковский А.И.	229	Иванова А.А.	273
Белозёрова ОЮ	55	Иванова ПА	47
Блинов А В	210	Козачек А В	171
Бортникова С Б	198	Коза юк Л.Д.	167
Брызгалов И А	145	Капинин Ю А	198
EVERY $\Lambda$ $\Lambda$	165	Калинин Ю.А.	120
Будяк А.А. Булак А.Е	165		120 72
Будяк А.С. Буруокцио Г Ц	202	Карачурина С.Е.	121
Бурмакина Г.П.	203	Каримов А.А.	151
Бурцев И.П. Булицарий D А	155 74 77 178 201	Карнова С.В.	20
DЫЧИНСКИИ D.A.	74, 77, 178, 201		128, 191, 214
	247	Козловскии В.А.	109
Васильева И.Е.	220	Колотилина Г.Б.	55, 76
Bepec A.H.	1/1	Конышев А.А.	1/5
Ветрова М.Н.		Коротаева Н.Н.	145
Виленкина Ю.В.	57	Корсаков А.В.	59
Власюк И.А.	156	Котов А.Б.	273
Волков А.С.	247	Коханова С.П.	235
Волков С.Н.	247	Кочетова К.Н.	145
Волынкин С.С.	198	Кравченко С.М.	149
Воронина Ю.С.	91	Кривицкая Н.Н.	145
Галанкина О.Л.	273	Кряжев С.Г.	57
Галченко Л.А.	238	Кудрин М.В.	99
Гамянин Г.Н.	99	Кузина Д.М.	245
Гареев Б.И.	245	Кузнецов А.М.	195
Гаськова О.Л.	198	Куликова Н.Н.	161
Голубева И.И.	135	Ладыгин С.В.	103
Гончаров А.И.	161	Лебеденко А.В.	11
Гора М.П.	233	Левашов Д.С.	13
Горячев Н.А.	165, 210	Левашова Е.В.	13
Губанов Н.В.	59	Левицкий В.И.	16, 20
Гурбанова О.А.	247	Левицкий И.В.	16, 20
Густайтис М.А.	84	Леонова Л.В.	229
Дамбинов Ю.А.	161	Леснов Ф.П.	194
Дамбинова Е.П.	161	Липко С.В.	167
Дарьин А.В.	72	Лохов Д.Н.	195
Дарьин Ф.А.	72	Лысенко В.И.	149





Максимов П.Н.	120, 124	Плюснин А.М.	91, 126, 179
Макрыгина В.А.	24	Полетаева В.И.	80, 201
Малич К.Н.	26	Полин В.Ф.	95
Малов А.И.	29	Полуфунтикова Л.И.	99
Мальник В.В.	161	Попов В.А.	13
Мальшев А.С.	31	Поселюжная А.В.	115
Мамонтов А.А.	32.35	Преловский А.А.	52
Мамонтова Е.А.	32, 35	Просекин С.Н.	210
Мамонтова С.Г.	39	Проскурнин В.Ф.	103
Маркович Т.И.	72	Проскурнина М.А.	103. 107
Мартынов Ю.А.	40	Пузанков М.Ю.	87. 206
Марфин А.Е.	156	Путиниева Е.В.	149, 153
Матвеев В.А.	42	Ралжабов Е.А.	109
Мелвелев А.Я.	45	Радомская Т.А.	156
Мелвелев В Я	47	Ракшун Я В	72
Меньшиков Ю П	52	Рассказов С В	112 223 252
Мехоношин А С	55 76	Рашилов В А	40
Милевский Я В	117	Ремизов Л Н	103
Миляев С.А	57	Ремизова А Ф	24
Михайленко Л С	59	Роговской Е О	195
Михлин Ю Л	167	Романов А П	103
Миягашев Л А	195	Романова А В	115
Мурзиниева А Е	195	Рубан А С	117
Нематуплаев С Ю	61	$P_{V \Pi A} H A$	72
Непомнящих А И	238	Рудая П.А.	120 124
Нецаев В П	63		120, 124
Нецзев И О	70		24 273
Heugepa F R	63	Салотникова Г.Д.	167
Никитии МЮ	140		107
$\mathbf{U}_{\mathbf{O}\mathbf{D}\mathbf{W}_{\mathbf{O}\mathbf{O}\mathbf{D}}} \mathbf{P} \mathbf{C}$	149 70	Саранина Е.В.	112, 223, 232
Повиков Б.С.	105	Семиколенных Е.С.	149
Повосельцева Б. М.	195	Сидкина Е.С.	173
Пургалисва П.Г.	243	Сидоров М.Ю.	120
Пургатин Г.И.	74 140		195
Овсянников Г.п.	149		131
	20	Слуковский З.И.	155
Охремчук с.с.	70 77	Смирнова О.К.	109
Ощенкова А.Б.	210		155
Панова Е.Г.	219		195
Парадина Л.Ф.	101, 104		158
Пастухов М.В.	80, 220	Солошенко н.г.	20
Пашкова Г.В.	31 94	Спиридонов Э.М.	52, 141, 145, 149, 155
Пеллинен В.А.	84 87 206		124
Перепелов А.Б.,	87,200		150
Перязева Е.Г.	91		150
Петров О.В.	103	Суслопаров Д.А.	220
платонов В.К.	238 115	Сутурин А.Н.	139, 101, 164
	115	I aycon B.JI.	10/
	8/ 272	Тарасова Ю.И.	100
плоткина Ю.В.	213	геоенькова Н.А.	1/1



Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ г. Иркутск, 21–25 ноября 2022 г.



Тевелев А.В.	149	Шабанова Е.В.	226
Толмачева Е.В.	24	Шакирова А.А.	226
Торопов А.С.	175	Шалимов И.В.	149
Тупицын А.А.	178	Шардакова Г.Ю.	229
Уваров А.С.	238	Шевко А.Я.	233
Украинцев А.В.	91, 179	Шевко Е.П.	235
Фархутдинов И.М.	138	Шиндякин Е.В.	238
Федосеева В.И.	183	Шмелев В.Р.	240
Федькин В.В.	185	Шу Ю-Г.	59
Филенко Р.А.	189	Шутов В.А.	55
Филимонов С.В.	149	Щербаков В.Д.	87
Фомина Е.Н.	128, 191	Щербаков Ю.Д.	87, 206
Фридовский В.Ю.	99	Юргенсон Г.А.	189, 243
Хлестов В.В.	194	Юсупова А.Р.	245
Хубанов В.Б.	195	Якушик М.А.	59
Хубанова А.М.	195	Ямнова Н.А.	247
Хусаинова А.Ш.	198	Ясныгина Т.А.	112, 223, 252
Цветкова Е.А.	201	Ясько С.В.	178
Цыганков А.А.	203	Balashova A.	261
Цыпукова С.С.	87, 206	Ganbarova S.A.	259
Чачанагова О.И.	210	Gerel O.	256
Чеботарев Д.А.	214	Hedari M.	261
Чебыкин Е.П.	91, 161	Imamverdiyev N.A.	261
Чередова Т.В.	217	Karimov V.M.	259
Черкашина Д.А.	165	Rashidi B.	261
Черкашина Т.Ю.	84	Romanko A.	261
Чернова И.Г.	219	Savichev A.	261
Чернявский А.В	128	Tagiyev A.	270
Чернявский М.К.	91	Vikentev I.	261
Чувашова И.С.	112, 223, 252	Zeynalova S.	270





Научное издание

# СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯРАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ

Материалы Всероссийской конференции(с участием зарубежных ученых), посвящённой 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона г. Иркутск, 21–25 ноября 2022 г.

> ТОМ 2 Л-Я G-T

Технический редактор А.И. Шеховцов

Подписано в печать 03.11.2022 г. Формат 60х90/8. Гарнитура Times New Roman. Бумага Ballet. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 28,8. Усл. печ. л. 32,4. Тираж 100 экз. Заказ 965.

Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 1