СТРОЕНИЕ И ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКУРСКОЙ СВИТЫ НА ПРИМЕРЕ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НИЖНЕВАРТОВСКОГО СВОДА (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

Афонин И.В.

ТГУ, г. Томск, Россия, E-mail: heaven05@list.ru

Покурская свита – наиболее литологически изменчивая и труднокоррелируемая часть меловых отложений. В рамках данной работы предпринята попытка расчленения данной толщи на отдельные горизонты, а также прослеживание глинистой перемычки между ними. Помимо этого на основании анализа отношений геохимических коэффициентов и литохимических модулей были восстановлены условия осадконакопления, реконструирована обстановка седиментации бассейна.

STRUCTURE AND HYDROGEOCHEMICAL CONDITIONS OF FORMATION POKURSKOY SUITE OF EXAMPLE ONE OF THE FIELDS NIDZHNEVARTOVSKOGO FORNIX (WEST SIBERIA)

Afonin I.V.

TSU, Tomsk, Russia, E-mail: heaven05@list.ru

Pokurskaya retinue – lithologically most volatile and difficult-correlated part of the Cretaceous sediments. In this work, an attempt to partition this column to separate horizons, as well as tracking the clay bridges between them. In addition to the analysis of relationships geochemical factors and lithochemical modules were restored depositional environment, reconstructed environment sedimentation basin.

В связи с постоянным изменением структуры запасов нефти и газа в мире, все больший интерес уделяется залежам, приуроченным к резервуарам, отличающимся высокой степенью геологической неоднородности. В Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции залежи такого рода резервуаров содержат значительные запасы высоковязких нефтей. Одним из таких объектов является покурская свита. Покурская свита – наиболее литологически изменчивая и трудно коррелируемая часть меловых отложений. История формирования структуры месторождения, особенно позднее время завершения её роста, резкая литологическая изменчивость и аномальные свойства флюидов наложили отпечаток на морфологию залежей и сложную структуру поверхности ВНК. Это и определяет необходимость использования широкого спектра геологогеофизических исследований.

В рамках данной работы была предпринята попытка установления геохимических критериев для корреляции исследуемых отложений в пределах Ван-Еганской структуры.

Объектом изучения выбрана толща ПК1-2, прослеженная в 5 скважинах, из которых были отобраны алевролиты и аргиллиты. Геохимические особенности изучались на основании 123 определениях содержаний петрогенных окислов, методом РФА и микроэлементного состава, с помощью ICP-MS, исследования проводились в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ТГУ. При литогеохимической типизации этих пород применялись параметры общего накопления того или иного компонента, рассматривалась морфология, нормированных по осадочному стандарту (PAAS), спектров распределения лантаноидов, и рассчитывались литогеохимические модули и индикаторные отношения элементов: НКМ, Mn/U, Sr/Ba, Ce/Ce*, Ti/Zr [1,2,4].

На основании проведенных исследований было установлено, что толща ПК1-2 имеет двучленное строение: пачки ПК1 и ПК2 и разделяющая их глинистая перемычка R.

Пачка ПК2 изучена в разрезах всех 5 скважин.

Значения параметра Fe/Mn фиксируют увеличение глубины бассейна седиментации с юга на север и соответственно равны 111-58,5-35,1. На основании Sr/Ba отношения, можно заключить, что в южной части месторождения породы формировались в морских условиях (0,31). Центральная часть месторождения характеризуется морским генезисом (Sr/Ba = 0,20-0,28), а небольшие значения дисперсии Ti/Zr (0,19) говорят о низкой гидродинамике, что позволяет предположить лагунный тип условий. Однако наличие цериевых аномалий Се/Се* 1,2-1,4, говорит о смещении морских и континентальных вод и предполагает наличие подводных русел. При этом, вероятно, пики Се/Се* также говорят о смене регрессивных и трансгрессивных циклов седиментации и приурочены к их границам. Северная часть характеризуется морской обстановкой, на что указывает Sr/Ba равный 0,37, при этом дисперсия Ti/Zr = 0,1, говорит о низкой гидродинамике среды, что характерно для удаленных бассейнов. Таким образом, можно заключить, что пачка ПК2, формировалась в морских условиях, однако для южной части, характерны условия мелководного морского бассейна с повышенной соленостью; центральная часть характеризуется относительной глубиной (возможно лагунные условия) и наличием подводных русел; северная часть – удаленный соленый морской бассейн.

Глинистая перемычка R характеризуется слабой латеральной изменчивостью на фоне слабой гидродинамической активности бассейна, о чем свидетельствует низкие показатели дисперсии Ti/Zr – 0,09. Параметр палеосолености бассейна седиментации (Sr/Ba) в южной и восточной частях месторождения фиксирует морские условия (более 0,3), снижение данного показателя на западе и в центральной части (менее 0,23) предполагает существования руслового потока. Одной из главных отличительных черт глинистой перемычки является повышенные значения Mn/U параметра (более 200), что говорит о высокой активности CO₂ [3]. Снижения этого параметра, вероятно, связано с локальными воздействиями пресных вод, что подтверждается положительными цериевыми аномалиями (1,2–1,45). При этом отмечается увеличение терригенного механизма седиментации, проявленного вероятно в связи с приливной деятельностью. Следовательно, образование перемычки осуществлялось в малоподвижном бассейне заливолагунного типа.

Распределение гидрохимических режимов для пачки ПК1 имеет по латерали следующий вид: в южной части месторождения сохраняется морской бассейн лагунного типа, о чем свидетельствуют параметры Fe/Mn (38–84), Sr/Ba (0,26–0,43), а положительные аномалии Ce/Ce* говорят о периодическом поступлении в бассейн пресных континентальных вод. В центральной части площади фиксируется морской бассейн, это отражается в значениях Fe/Mn (30–84), Sr/Ba (0,13–0,35), при этом следует отметить, что увеличивается активность гидродинамики среды – Ti/Zr меняется в пределах 0,04–0,86, что на фоне положительных аномалий церия подчеркивает усиливающее действие русловых потоков. Север месторождения характеризуется теми же условиями, что и пачка ПК2 – морской бассейн со слабой гидродинамической активностью, достаточно удаленный от береговой линии: Fe/Mn – 45, Sr/Ba – 0,32, дисперсия Ti/Zr – 0,04.

Таким образом, в ходе проведенных исследований было установлено трехчленное строение толщи ПК1-2. Восстановлены гидрогеохимические условия формирования пород, их фациальная принадлежность и латеральная изменчивость условий, что позволяет их использовать для расчленения и корреляции разреза на подобного рода месторождениях.

Литература

1. Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2005. – 289 с.

2. Мейнард Дж. Геохимия осадочных рудных месторождений: Пер. с англ. М., «Мир», 1985, 360 с.

3. Тейлор С.Р., Мак-Ленан С.М. Континентальная кора: её состав и эволюция. М., 1984, 384 с.

4. Шатров В.А., Войцеховский Г.В. Микроэлементы в осадочных породах кубойской свиты девона как индикаторы седиментации в обстановках пассивных окраин// вестник ВГУ. Геология. – 2008. – № 1. – с. 20–28.

¹³С ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ БУРОГО УГЛЯ НЕЧЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Бурдельная Н.С.¹, Кузьмин Д.В.¹, Мокеев М.В.², Бушнев Д.А.¹, Бурцев И.Н.¹

¹ ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия, E-mail: *burdelnaya@geo.komisc.ru*, ² ИВС РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

Данные ¹³С ЯМР спектроскопии угля Неченского месторождения и гумусовых кислот, полученных в результате обработки данного угля, позволили определить сходства и различия в распределении атомов углерода по структурным фрагментам, следствием чего явились выводы о молекулярной структуре исследуемых объектов.

¹³C NMR SPECTROSCOPY OF HUMIC ACIDS EXTRACTED FROM BROWN COAL DEPOSITS NECHA DEPOSIT

Burdelnaya N.S.¹, Kuzmin D.V.¹, Mokeev M.V.², Bushnev D.A.¹, Burczev I.N.¹

¹ IG Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia, E-mail: *burdelnaya@geo.komisc.ru*, ² IMC RAS, Saint Petersburg, Russia

¹³C NMR data Necha coal deposits and humic acids, derived from the treatment of the coal it possible to determine the similarities and differences in the distribution of carbon atoms on the structural fragments, which results were findings of the molecular structure of the objects.

Гумусовые кислоты представляют собой наиболее реакционноспособную часть обширного класса природных соединений [1, 2]. ГК характеризуются нерегулярностью строения углеродного скелета и высоким содержанием гетероэлементов, преимущественно кислорода, которое и обусловливает наличие различных структурных фрагментов макромолекулы ГК [3]. В целом структура гумусовых кислот сильно зависит от их происхождения. Целью настоящего исследования явилось изучение структуры гумусовых кислот, выделенных из верхнепермского бурого угля Неченского месторождения Печорского угольного бассейна и сопоставление структуры полученных ГК со структурой исходного угля. Анализ структуры ГК и угля выполнялся методом ¹³С ЯМР спектроскопия в твердом теле.

Выделение гумусовых кислот проводили по методу Тюрина: 100 г угля заливали 0.1 М раствором NaOH (750 мл) и выдерживали 24 часа при комнатной температуре. После этого полученный раствор отфильтровывали, добавляли 0.1 М раствор HCl, доводя pH до 3, при этом гумусовые кислоты выпадали в осадок. Образовавшийся осадок отделяли от раствора фильтрованием и высушивали при температуре 40 °C до постоянной массы. Выход ГК составил около 10% от исходного образца.

ЯМР спектры высокого разрешения в твердом теле получали при вращении под «магическим» углом при комнатной температуре на спектрометре AVANCE II-500WB (Bruker). Рабочая частота для ¹³C: 125.8 МГц. Образцы упаковывали в циркониевые 4 мм роторы и вращали с частотой 10–13 кГц. В экспериментах с кросс-поляризацией период повторения составлял 3 сек. и использовалась развязка от протонов 100 кГц. Химические сдвиги приводятся в м.д. относительно ТМС (тетраметилсилан). Разделе-

ние широких линий на составляющие производилось с помощью программы DMFIT [4].

В полученных ¹³С ЯМР спектрах ГК и угля можно выделить 2 характерные полосы, относящиеся к сигналам "алифатического" (область от 10 до 60 м.д.) и "ароматического" (от 100 до 150 м.д.) углерода (рисунок). В области от 60 до 90 м.д. и обоих спектрах наблюдается сигнал, характерный для простых эфирных связей и гидроксильных групп при первичном и/или вторичном атоме углерода. ЯМР спектры ГК в твердом теле не позволяют получить достаточно хорошо разрешимые сигналы и дать количественную оценку соотношениям ряда фрагментов макромолекулы ГК как при съемке в жидкой фазе [2, 5], но интегрирование спектров в конкретных областях (интервалах) сигналов дает возможность соотнести те или иные резонирующие группы атомов углерода. Так, область от 10 до 60 м.д. соответствующую поглощению углерода метильных, метиленовых групп, а также третичного и четвертичного атома углерода можно выделить сигналы при 14 м.д. (концевые метильные группы в алкильной цепи), 22 м.д. (метильная группа в ароматическом ядре), 30 м.д. (метиленовые группировки), 38 м.д. (третичный углерод) и 51 м.д. (четвертичный углерод + метоксигруппа). В спектре угля самый интенсивный сигнал приходится на 30 м.д., свидетельствующий о присутствии алкильных цепей в его структуре, тогда как в спектре гумусовых кислот интенсивность данного сигнала значительно ниже и сравнима с интенсивностью метильных групп и разветвленного углерода. Область, отвечающая ароматическому углероду, как было уже сказано, составляет подобласть резонансных сигналов от 100 до 160 м.д. В данной области четко фиксируется сигнал, характерный для протонированного ароматического углерода (127 м.д.). Он является максимальным и в спектре ГК и в спектре угля среди



Рисунок. ¹³С ЯМР спектры гумусовых кислот, выделенных из бурого угля и исходного угля

сигналов, отвечающих за ароматический углерод. При 142 м.д. и 155 м.д. наблюдаются полосы, характерные для ароматических структурных звеньев, представленных как разветвленный ароматический углерод и углерод в ароматическом ядре, связанный непосредственно с кислородом – фенольный углерод соответственно. Судя по спектру структура угля более насыщена замещенной ароматикой и фенолами нежели структура ГК. Кроме того, в спектрах обоих образцов фиксируется сигнал, присущий сложно-эфирным и карбоксильным группам, причем для угля он более интенсивный, чем для ГК. Также следует отметить, что интенсивность ароматической полосы в спектре гумусовых кислот несколько выше интенсивности полосы, относящейся к алифатическому углероду, в спектре угля данное соотношение обратное, что свидетельствует о большей алифатичности угля.

Таким образом, данные ¹³С ЯМР спектроскопии угля Неченского месторождения и гумусовых кислот, полученных в результате обработки данного угля позволяют выявить сходные и отличительные структурные особенности строения ГС и угля. СР/МАS спектры данных компонентов характеризуются сходным набором структурных фрагментов, тем не менее, структура угля содержит больше алкильных цепей, фенольных и карбоксильных группировок и замещенной ароматики. Структура ГС более ароматична, а среди алифатических фрагментов в одинаковой степени присутствуют разветвленные и нормальные структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00699-а и при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-М-57-2047.

- Stevenson F.J. Geochemistry of soil humic substances. In: Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. Humic substances in soil sediment and water. Wiley, New York, pp. 13–52.
- Lehtonen K., Hannien K, Ketola M. Structurally bound lipids in peat humic acids // Organic Geochemistry, 32, 2001. Pp. 33–43.
- Ковалевский Д.В. Исследование структуры гумусовых кислот методами спектроскопии ЯМР¹Н и ¹³С: дис. ...канд. хим. наук. М., 1998.
- Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J.O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. // Magn. Reson. Chem., 2002. V. 40. P. 70–76.
- 5. Сартаков М.П. Спектроскопия ЯМР¹³С гуминовых кислот торфов среднего Приобья // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 135–139.

ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ШАМАНСКОГО МАССИВА (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АЛДАН)

Векленко В.А.

ТГУ, г. Томск, Россия, E-mail: sweetness@sibmail.com

В работе рассмотрено изменение состава мезозойских пород Центрального Алдана на примере крупного многофазного штока г. Шаман, сложенного преимущственно щелочными и субщелочными сиенитами и монцонитами. Особенности химического состава пород Шаманского массива были изучены методами РСА и ІСР МЅ в ЦКП АЦГПС ТГУ. Исследования химического состава показали, что вероятно, источник расплавов был поликомпонентным и формирование пород Центрального Алдана происходило за счет плюма, обогащенного протолитом субдуцирующей Верхояно-колымской складчатой области и коллизии юговосточного обрамления Сибирского кратона, вопрос о влиянии каждого из источников остается пока не выясненным.

THE GEOCHEMISTRY OF THE IGNEOUS ROCKS OF THE SHAMAN INTRUSION (CENTRAL ALDAN)

Veklenko V.A.

TSU, Tomsk, Russia, E-mail: sweetness@sibmail.com

The alteration of chemical composition of Mesozoic alkaline and subalkaline igneous rocks of Central Aldan by the example of large Shaman intrusion is considered in this paper. The Shaman intrusion consists of predominantly alkaline and subalkaline syenite and monzonites. The features of their chemical composition is studied by X-ray and ICP MS methods. This study shows that possible magmatic source is poly component. Formation of igneous rocks of Central Aldan was related with plume enriched by protolithe of Verhoyano-Kalimskaya folded region and collision of edge parts of Siberian Craton. The question of the contribution of each source is still complex issue.

Центральный Алдан представляет собой крупную провинцию пород повышенной щелочности мезозойского возраста [3]. Несмотря на детальную изученность мезозойского магматизма Ц. Алдана [2, 5, 6, 8] до сих пор отдельные генетические его проявления остаются дискуссионными. Среди наиболее значимых вопросов выделяются его формационная типизация и исходная природа источников магматического вещества.

Еще на начальных этапах исследования мезозойского магматизма Алданского щита было предположено, что петрографическое разнообразие обусловлено многоуровневой дифференциацией глубинной трахибазальтовой магмы, внедрившейся в подконтинентальное пространство в результате послеюрской тектоно-магматической активизации. Впоследствии, Т.В. Билибина с соавторами ограничила спектр магматических ассоциаций Центрального Алдана пятью магматическими формациями: диоритовых порфиритов и лампрофиров; щелочных интрузивных пород; щелочных вулканогенных пород; щелочноземельных сиенитов; эгириновых гранитов, грорудитов и сельвсбергитов [1]. По мнению этих авторов, комплексы данных формаций характеризуются последовательным становлением и определяют эволюцию развития мезозойского магматизма данной провинции. Иной точки зрения придерживаются В.П. Максимов с соавторами

[7], которые выделяют два полихронных формационных ряда: лейцитщелочносиенитовый и монцонит-сиенитовый, а также вулканогенные образования. По их мнению, эволюция магматизма определяется проявлением четырех временных циклов, в пределах каждого из которых фиксируется последовательная смена щелочных ассоциаций субщелочными. Подобная цикличность магматических процессов укладывается в модель пульсации магмагенерирующего плюма [10].

Плюмовая природа магматизма Центрального Алдана длительное время не подвергалась сомнению и базировалась на локальной и преимущественно кольцевой природе его проявления, наличия индикаторных породных ассоциаций (лампроиты и щелочноультраосновные комплексы) и их изотопно-геохимических параметрах [10]. В то же время ряд изотопно-геохимических данных указывает на конвергентность признаков плюмового и окраинно-континентального магматизма в щелочных породах Центрального Алдана [6]. Одной из причин подобной конвергенции может служить взаимодействие магмы с вмещающими породами и эволюция расплава в процессе кристаллизации. В этой связи нами предпринята попытка оценить изменения вещественного состава пород повышенной щелочности на примере многофазового штока г. Шаман.



Рис. 1.Схема геологического строения Шаманского массива. 1 – песчаники; 2 – скарны и мраморы; 3 – сиениты; 4 – порфировидные сиениты; 5 – монцониты; 6 – порфировидные монцониты; 7 – меланитовые сиениты; 8 – разломы; 9 – дайки; 10 – доломиты.

Шаманский массив расположен в северной части Алдано-Тимптонского мегаблока, он представляет собой крупный шток, сложенный породами щелочного и субщелочного состава (рис. 1). Внутренняя структура концентрически-зональная, обусловленная пространственной позицией щелочных и субщелочных пород. В краевых частях массива картируются меланитовые сиениты, образующие узкие серповидные тела на северозападном и юго-восточном флангах. Основной объем штока сложен сиенитами, местами фациально переходящими в монцониты. По особенностям строения сиенитов и монцонитов выделяются мелкозернистые сериальные и порфировидные разновидности. При этом породы с сериальными структурами слагают периферийные зоны, а порфировидные тяготеют к центральной части массива. Данные образования могут рассматриваться как проявления двух фаз внедрения с неустановленным характером взаимоотношений. Различная природа структурных типов сиенитов и монцонитов находит свое отражение в их петрографическом составе.

Особенности химического состава пород Шаманского массива были изучены методами РСА и ІСР МЅ в ЦКП АЦГПС. Распределение петрогенных элементов в Шаманском массиве демонстрируют принадлежность изученных образований к двум группам, соответствующих субщелочному и щелочному ряду. Щелочные разновидности представлены меланитовыми сиенитами. Субщелочные разновидности представлены монцонитами и сиенитами. Для монцонитов характерна повышенная доля фемических компонентов (CaO 9.01-16.77%, Fe₂O₃ 6.34-12.88%, MgO 4.82-7.20%) при умеренной щелочности (Na₂O+K₂O 2,01-6,67%) и ярко выраженной калиевой специализации (K₂O 1.31-5.27%). Сиениты отличаются более высокой количественной ролью кремнезема (52.88-64.00%) на фоне увеличения общей щелочности (Na₂O+K₂O 9.4-14.45%), главным образом за счет калия (K₂O 4.55-6.13%). Для меланитовых сиенитов характерна пониженная доля фемических компонентов (CaO 4.86%, Fe₂O₃ 2.59%, MgO 0.28%) при высокой щелочности (Na₂O+K₂O 14.45%) и ярко выраженной калиевой специализации (K₂O 11.34%).



Рис. 2. Диаграмма (Na₂O+K₂O) – SiO₂ для пород Центрального Алдана. 1 – породы Шаманского массива; 2 – субщелочные породы по Ю.А. Билибину [2]; 3 – щелочные породы по Ю.А. Билибину [2]



Рис. 3. Кривые распределения РЗЭ в породах Шаманского массива, нормированные по хондриту [8]. 1 – щелочные породы; 2-3 – субщелочные породы: 2 – равномернозернистые, 3 – порфировидные.

На диаграмме SiO₂-Na₂O+K₂O (рис. 2) четко видно обособление субщелочных и щелочных разновидностей Шаманского массива. При этом субщелочные разновидности обнаруживают прямую зависимость уровня накопления щелочей относительно кремнезема, а щелочные – обратную согласно вариациям состава магматических пород провинции в целом. Так монцониты и сиениты основной фазы укладываются в субщелочной тренд дифференциации, а порфировидные и меланитовые сиениты отвечают щелочному тренду.



Рис. 4. Распределение элементов в породах Шаманского массива. Данные в логарифмическом масштабе нормированы к примитивной мантии [8]; Линии составов: 1 – субщелочные породы Шаманского массива; 2 – щелочные породы Шаманского массива; 3 – OIB[8]; 4 – раннедокембрийский кристаллический фундамент

Масс-спектральный анализ показал, что исследуемые породы характеризуются пониженными содержаниями РЗЭ с преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми. Суммарное содержание РЗЭ изменяется в пределах 123,85-219,46 г/т. В целом для пород характерно умеренно-фракционированное ((La/Yb)_N = 4,83-19,79). Спектры распределения РЗЭ характеризуются небольшой отрицательной аномалией до ее полного отсутствия (Eu/Eu*=0,66-0,93). Представленные в виде кривых распределения РЗЭ, номерованные по хондриту[8], подчеркивают принадлежность изученных образований к двум петрохимическим группам, соответствующих субщелочному и щелочному ряду. Для щелочных пород характерны фракционированное распределение легких элементов (La/Sm)_N = = 8,81, пологое распределение тяжелых элементов (Gd/Yb)_N = 1,34, отсутствие Еи-минимума (Eu/Eu*=0,93), низкий уровень накопления редких земель (123,85) при повышенных отношениях высокозарядных элементов Nb/Ta (47,5) и Zr/Hf (52,48). Субщелочные породы имеют отрицательный, но более пологий наклон спектров (La/Yb)_N = 10,12-18,39, повышенный уровень накопления редких земель (135,12 – 219,46) при пониженных отношениях высокозарядных элементов Nb/Ta (11,05-22,06) и Zr/Hf (30,54-42,89). По характеру кривых, соответствующих субщелочным породам, намечается два тренда дифференциации. 1) кривые, имеющие отчетливую отрицательную Еu-аномалию (Eu/Eu*=0,66-0,69), что свидетельствует о протекании процесса фракционирования минералов, аномально обогащенных Еи (плагиоклаза). Породы этой группы отнесены к порфировидным монцонитам; 2) кривые с очень слабой или без Еи-аномалии (Eu/Eu*=0,78-0,93). Породы этой группы отнесены к сиенитам и сериальным монцонитам, отмечается наличие в породе КПШ. В остальном характер кривых схож между собой. Что касается так называемых несовместимых элементов, в целом характер их распределения близок к OIB-стандарту, отличаясь от него пониженными концентрациями элементов с высокой энергией кристаллического поля (HFSE) – Nb, Ta и Ті, дифференцированном накоплении Zr и Hf (для субщелочных пород отмечаются пониженные значения Zr и Hf, для щелочных пород – длизкие к OIB стандарту) на фоне общего обогащения элементами с низкой энергией кристаллического поля (LFSE), а именно K, Ba, Sr. Однотипность трендов может свидетельствовать об единых для них процессах образования.



Рис. 5. Диаграммы для пород Центрального Алдана различных геодинамических обстановок: (A) – $Zr/Al_2O_3 - TiO_2/Al_2O_3$, (B) $TiO_2 - Al_2O_3$, (Г) Y-Zr. Поля: OAP – океанических дуг; CAP – пород окраинно-континентальных дуг; PAP – постколлизионных вулканических дуг; WIP – внутриплитных вулканических пород. Агс-related – островодужных пород. Породы: 1 – Шаманского массива; 2 – по В.А. Кононовой и др.[6]; 3 – по Бучко И.В. [4]; 4 – по Трунилиной В.А. и др. [9].

Субщелочные породы Шаманского массива в основных чертах повторяют характер распределения несовместимых элементов в калиевых магматических породах Центрального Алдана [6], отличаясь слегка повышенными значениями Sr и Ba, пониженными содержаниями Rb. Для них характерны резкий дефицит HFSE и особенно Ti, Ta, Nb, высокие значения LILE/LREE (например, Ba/La), которые могут быть объяснены влиянием процессов субдукции на источник расплавов; отрицательные аномалии Th, Zr и Hf, связываемые с региональной спецификой химизма фундамента; положительная аномалия Rb, Ba и Sr, подчеркивающая влияние на состав пород обогащенного мантийного вещества или захороненных рассолов. Данные по Шаманскому массиву были сопоставлены с породами западного сегмента Верхояно-колымской складчатой области [9], породами юго-восточного обрамления Сибирского кратона [4] и с аналогичными породами Центрального Алдана [6]. Согласно дискриминационным диаграммам TiO₂-Al₂O₃, Zr-Y подавляющее число анализов оказалось в поле островодужных пород. Дискриминантные функции Zr/Al₂O₃-TiO₂/Al₂O₃ отделили подавляющее число всех анализов в поле пород континентальных и постколлизионных дуг (породы юго-восточного обрамления Сибирского кратона также попали и в поле океанических дуг). При этом породы Шаманского массива и аналогичные породы Центрального Алдана образуют общее поле, расположены обособленно относительно остальных анализов и на графике оказались между породами западного сегмента Верхояно-колымской складчатой области и породами юго-восточного обрамления Сибирского кратона.

Таким образом, можно допустить, что источник расплавов был поликомпонентным, формирование пород Центрального Алдана происходило за счет плюма, обогащенного протолитом субдуцирующей Верхояно-колымской складчатой области и коллизии юговосточного обрамления Сибирского кратона, вопрос о влиянии каждого из источников пока не выясненным.

- 1. Билибина Т.В. Дашкова А.Д., Донаков В.И. и др. Петрология щелочного вулканогенноинтрузивного комплекса Алданского щита. Л.: Недра, 1967. 264 с.
- 2. Билибин Ю.А. Избранные труды, Т.1. М.: Издательство Академии наук СССР, 1958. 432 с.
- 3. Богатиков О.А. Магматические горные породы. Т.2. М.: Наука, 1984. 508 с.
- Бучко И.В. Геохимические особенности расслоенных массивов восточной части западностанового террейна (южное обрамление северо-азиатского кратона) // Тихоокеанская геология. 2005 Т.24. №2. С. 95-109.
- 5. Ветлужских В.Г., Казанский В.И., Кочетков А.Я. Яновский В.М. Золоторудные месторождения Центрального Алдана // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44. №6. С. 467-499.
- 6. Кононова В.А., Богатиков О.А., Первов В.А. и др. Геохимия и условия формирования калиевых магматических пород Центрального Алдана // Геохимия. 1994. №7. С.937-955.
- 7. Максимов Е.П., Угрюмов А.Н. Мезозойские магматические формации Алданского щита // Советская геология. 1971. №7. С. 107-120.
- 8. Скляров Е.В. и др. Интерпретация геохимических данных. Учеб. Пособие. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
- 9. Трунилина В.А., Орлов Ю.С. и др. Состав и генетические аспекты формирования гранитов А-типа Верхояно-Колымской складчатой области // Отечественная геология. 2008. №5. С. 99-109.
- 10. Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Кузьмин М.И. Северо-Азиатский суперплюм в фанерозое: магматизм и глубинная геодинамика // Геотектоника. 2000. №5. С. 3-29.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСИРОВАНИЯ ПОИСКОВЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ РУДОНОСНОСТИ УЧАСТКА ДИАТРЕМОВЫЙ В КОКПАТАССКОМ РУДНОМ ПОЛЕ ГОР БУКАНТАУ (ЦЕНТРАЛЬНЫЕ КЫЗЫЛКУМЫ)

Головко А.Р., Макаров А.Н., Головко А.В.

ГП ЦГГЭ, г. Ташкент, Республика Узбекистан, E-mail: golovkouz@yandex.ru

На примере участка Диатремовый рассмотрен опыт практического применения методики комплексирования геофизических, геохимических и горно-буровых методов при поисках золотого оруденения.

RESULTS OF COMPLEX SEARCH METHODS TO ASSESS THE DIATREMOVIY ORE AREA IN KOKPATAS ORE FIELD IN BUKHANTAU MOUNTAINS (CENTRAL KYZYL KUM)

Golovko A.R., Makarov A.N., Golovko A.V.

State Enterprise "Central geologic-geophysical expedition", Tashkent, Republic of Uzbekistan, E-mail: golovkouz@yandex.ru

On the example of Diatremoviy ore area describes the experience of the practical application of techniques complexing geophysical, geochemical and mining methods in prospecting for gold mineralization.

В настоящее время основной объем поисково-разведочных работ приходится на полузакрытые и закрытые территории в обрамлении горных возвышенностей и на флангах известных месторождений. Методика проведения исследований в пределах таких территорий должна включать в себя комплекс поисковых методов, способный обеспечить получение наиболее достоверных геологических данных. В данной статье приводятся результаты применения комплексирования геофизических, геохимических и горно-буровых методов для оценки рудоносности участка Диатремовый, расположенного в северо-восточном окончании Кокпатасского рудного поля гор Букантау.

На участке Диатремовый, площадью 2 км², с целью выявления и прослеживания основных рудоконтролирующих элементов, дайковых комплексов, зон сульфидной минерализации и метасоматически измененных пород были применены площадные высокоточная магнитная съемка и электроразведочные работы методом ВП по сети 50×10м. После выполнения площадных работ проведена детализация выявленных аномалий поляризуемости и проводимости методом электроразведки точечных зондирований ВП-ТЗ. Ориентировка профилей геофизической сети была направлена вкрест простирания основных структур, т.е. меридиональной.

Помимо геофизических работ, на площади участка было выполнено **шнековое бурение скважин**, совмещенное с геофизической сетью 50×50м, для определения глубины залегания коренных пород и опробования рыхлого материала. По результатам анализа проб из шнековых скважин были построены поореольные карты золота и других химических элементов. Площадными электроразведочными работами методом ВП-СГ, проведенными на участке Диатремовый, в западной его части выделена аномальная зона проводимости и аномально низкой поляризуемости северо-западного простирания мощностью от 600 до 800м. Она, по-видимому, соответствует зоне тектонического меланжа, сопровождаемой окислением и выщелачиванием.

Вышеуказанной аномальной зоне в плане соответствует аномальная область вторичных ореолов рассеяния золота, меди, мышьяка и других элементов, имеющая, в целом, также северо-западное простирание.

Через аномальные зоны проводимости и низкой поляризуемости на участке работ по отдельным профилям выполнены детализационные электроразведочные работы методом точечных зондирований ВП-ТЗ. Согласно результатам точечных зондирований ВП-ТЗ, мощность зоны окисления составляет, в среднем, от 30 до 100м, ниже которой установлены аномалии поляризуемости. Это может свидетельствовать о том, что ниже зоны окисления и выщелачивания могут быть расположены зоны неокисленной сульфидной минерализации.

Строение зоны во многом аналогично структуре объектов разрабатываемого золоторудного месторождения Кокпатас, а сама она является, по сути, юго-восточным продолжением месторождения, отделенным от него реликтовым целиком слабо измененных пород.

По характерным изменениям рисунка поля и изломам изолиний выделены предполагаемые тектонические нарушения субширотного простирания, а также секущие нарушения северо-восточного и северо-западного направления.

По результатам магнитной съемки выделены дайки и дайковые пояса, а также тектонические нарушения субширотного, северо-восточного и северо-западного направления.

С целью заверки геофизических аномалий на участке Диатремовый пробурены **скважины колонкового бурения** глубиной от 32 до 300 м, а также скважины шнекового бурения глубиной до 22 м. При неглубоком залегании коренных пород через выделенные перспективные зоны пройдены канавы и расчистки с отбором точечных, бороздовых, геохимических и минералогических проб. Полученные результаты проб подтверждают геофизические построения о выделении протяженной (около 800м) зоны золоторудной минерализации мощностью до 200 м северо-западного простирания в западной части участка.

Выполненный комплекс опережающих геолого-геофизических и геохимических исследований позволил выявить рудоконтролирующие структуры и определить перспективность участка на золотое и сопутствующее медное оруденение.

РАННЕПАЛЕОЗОЙСКИЕ ГРАНИТОИДЫ ПРИБАЙКАЛЬЯ (ХАМАР-ДАБАН, О. ОЛЬХОН): ВОЗРАСТ, ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ГЕОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Горлачева Н.В.

ИГХ СО РАН, г. Иркутск, Россия, E-mail: gorlacheva@igc.irk.ru

Раннепалеозойские гранитоиды Прибайкалья проявлены в автохтонной и аллохтонной фациях и представлены гранитогнейсами, плагиогранитогнейсами, мигматитами и гранитами. Они являются модельным примером геохимического типа палингенных известково-щелочных гранитоидов. На основании проведенных изотопно-геохимических исследований показано, что источником расплавов раннепалеозойских гранитоидов Прибайкалья, вероятно, является коровый субстрат. Граниты Солзанского массива хребта Хамар-Дабан относятся к типичным синколлизионным образованиям, сформированным из гнейсов хамардабанской серии, и аналогичны гранитоидам шаранурского комплекса Ольхонского региона. Этот факт еще раз подтверждает существование Ольхонско-Хамардабанского блока Прибайкалья, как единого террейна.

The Early Paleozoic granitoides of Baikal area are displayed in autochtonous and allochtonous facies and are presented granitogneisses, plagiogranitogneisses migmatites and granites. These rocks are typical example of geochemical type of palingenetic calcalkaline granitoides. According to the conducted isotope-geochemical investigations are shown, that source of granitoides of Baikal area is crustal substratum. The granitoides of Solzansky massif (Khamar-Daban Range) are typical collisional rocks that formed from gneisses of khamardabansky series in a similar with granitoides of sharanursky complex (Ol'khon region). This fact once again confirmes Ol'khon- Khamardabansky block of Baikal area as a sole terrain.

Объектами нашего исследования являются раннепалеозойские гранитоиды Прибайкалья: хребет Хамар-Дабан (Солзанский массив) и остров Ольхон (шаранурский комплекс) с целью установления петролого-геохимических особенностей коллизионного магматизма.

Гранитоиды Солзанского массива проявлены в автохтонной и аллохтонной фациях и представлены гранитогнейсами, плагиогранитогнейсами, мигматитами, гранитами. Они являются модельным примером геохимического типа палингенных известковощелочных гранитоидов (по классификации Л.В. Таусона) в центральной части хребта Хамар-Дабан в бассейне р. Солзан. По гранитоидам этого массива U-Pb методом получен конкордантный возраст в 513,6±4,2 млн. лет [3]. Механизмом образования массива является частичное плавление в условиях температур высокой амфиболитовой фации (650-700°С) при снижении давления с незначительным перемещением не полностью гомогенизированного расплава. Восточная часть Солзанского массива имеет геологические и петрографические признаки автохтонного залегания, а западная его часть имеет интрузивное происхождение с ороговикованием кристаллических сланцев корниловской свиты при внедрении магмы. Гранитоиды массива формировались при плавлении корового субстрата, вероятно, обусловленное процессами каледонской коллизии в регионе [2].

Геологические структуры Ольхонского региона располагаются в северо-восточной части коллизионного пояса, в зоне сочленения Сибирского кратона и Баргузинского террейна. По В.С. Федоровскому они сформировались в результате синметаморфиче-

ских деформаций, которые по своей природе могут быть определены как коллизионные [7]. Шаранурский комплекс гранитоидов выделен Е.Б. Павловским и А.С. Ескиным [6] и представлен гранитогнейсами, мигматитами, автохтонными гранитами, жилами гранитов и гранит-пегматитов. Комплекс мигматитов и гранитогнейсов ярко выражен в структуре Приольхонья и острова Ольхон своеобразными купольными зонами или валами. В них граниты являются автохтонными образованиями. Возраст гранитоидов шаранурского комплекса определен 238 U/²⁰⁶Pb, 207 Pb/²⁰⁶Pb, 232 Th/²³⁸U методами и составляет 475,9±4,4 млн. лет [4]. В петрографическом отношении среди гранитоидов Солзанского массива и шаранурского комплекса преобладают биотитовые граниты, в которых в качестве акцессорных минералов чаще всего присутствуют апатит, циркон, сфен и ортит.

Специалистами из Центра изотопных исследований ВСЕГЕИ (Лепехина Е.Н.) и Института геологии и геохронологии докембрия РАН (Толмачева Е.В.) были изучены цирконы из гранитоидов Солзанского массива и шаранурского комплекса, включения в них и возраст последовательных зон роста методом SHRIMP-II.

Исследования цирконов из гранитов Солзанского массива в режиме катодолюминесценции показывают магматическую зональность. Локальные U-Pb датировки на вторично-ионном масс-спектрометре SHRIMP-II показали: 1) чисто магматические цирконы гранитных выплавок в Солзанском массиве начали кристаллизоваться 516-515 млн. лет назад, и завершился этот процесс после декомпрессии 505-490 млн. лет назад; 2) ксеногенные цирконы представлены: а) метамиктными, по-видимому, древними черными цирконами, богатыми ураном; б) ксеногенными цирконами с возрастами от 530 до 730 млн. лет, в разной мере переработанными флюидами и остаточными расплавами [3].

Цирконы из гранитов шаранурского комплекса состоят из деформированных ядер с раскристаллизованными расплавными включениями и оболочек – внутренней с частично раскристаллизованными включениями и внешней, метаморфогенной с флюидными включениями. Судя по зональности цирконов, кристаллизация расплава этих гранитов проходила многоэтапно: 1) генерация расплавов и начало роста ядер цирконов (505 и 493 млн. лет), совпадающая с этапом надвигового тектогенеза в Ольхонском регионе; 2) перемещение расплавов наверх (первая оболочка, 479 и 475 млн. лет), обусловленное переходом к взбросо-сдвиговому тектогенезу; 3) метаморфогенная оболочка (456 и 426 млн. лет) – второй этап метаморфизма [5].

В петрогеохимическом отношении и по редкоэлементному составу в изучаемых раннепалеозойских гранитоидах выявляются как сходства, так и отличия. В гранитоидах Солзанского массива ($K_2O=2,96-6,16$; $Na_2O=2,29-4,18$) и шаранурского комплекса ($K_2O=2,94-8,05$; $Na_2O=2,08-4,64$) содержание K_2O обычно выше, чем Na_2O (иногда породы имеют близкие содержания K_2O и Na_2O), как и в гранитоидах Гималайского коллизионного пояса ($K_2O=3,15-6,55$; $Na_2O=3,3-6,8$), который является модельным примером современной зоны коллизии (таблица 1).

Мигматиты и плагиограниты Хамар-Дабана и о-ва Ольхон являются существенно натриевыми породами. Гранитоиды Солзанского массива и шаранурского комплекса, относятся к известково-щелочной, либо к субщелочной сериям магматических пород, но небольшая часть этих образований принадлежит щелочной серии.

Химический состав раннепалеозойских гранитоидов и вмещающих пород	
хр. Хамар-Дабан (Солзанский массив) и о-ва Ольхон (шаранурский комплекс)

	Сола	занский масси	IB	Шаранурский комплекс						
Элемент	К-Na извест- ково- щелочные, субщелочные	Плагио- граниты, мигмати- ты	Гнейсы	К-Na извест- ково- щелочные, субщелочные	Плагио- граниты, мигматиты	Гнейсы				
	гранитоиды			гранитоиды						
Число проб	19	6	() 27	16	2	1				
S_1O_2	74,46	77,33	69,27	72,89	69,9	66,89				
110 ₂	0,16	0,14	0,46	0,26	0,65	0,8				
Al ₂ O ₃	13,82	12,34	15,17	14,4	14,85	15,05				
Fe ₂ O ₃	0,66	1,01	1,17	0,86	1,75	0,9				
FeO	0,76	1,26	2,32	1,46	3,11	4,62				
MnO	0,04	0,04	0,07	0,05	0,09	0,08				
MgO	0,25	0,36	1,50	0,45	1,22	2,2				
CaO	0,96	1,80	2,66	1,23	2,7	1,77				
Na ₂ O	3,08	4,24	3,97	3,55	3,59	3,05				
K ₂ O	5,26	1,21	2,56	4,42	2,15	2,9				
P_2O_5	0,05	0,03	0,06	0,17	0,17	0,13				
ППП	0,48	0,35	0,57	0,53	0,62	0,75				
Сумма	99,95	99,90	99,95	99,74	100,2	98,4				
Li	7,8	9,1	12,2	39,6	50,0	37,7				
Rb	107,5	24,8	40,7	101,7	62,8	72,6				
Be	1,23	1,12	0,85	2,86	1,64	1,29				
Ba	1433	446,2	1293	645,7	589,8	523,4				
Sr	296,0	242,2	468,4	152,7	307,8	192,7				
Nb	7,9	4,2	5,1	8,6	7,8	11,6				
Та	0,49	0,18	0,25	0,70	0,59	0,88				
Zr	144,8	113,3	163,1	150,1	207,6	277,0				
Hf	4,3	3,4	4,1	4,4	5,7	7,1				
Th	14,1	5,2	6,24	13,3	8,6	10,3				
U	2,87	0,71	0,64	2,72	1,87	2,57				
Y	13,7	10,4	9,65	15,77	20,34	27,27				
Sn	1,1	0,91	1,46	3,55	1,26	1,45				
Pb	31,8	10,0	15,6	36,41	16,3	17,1				
Zn	27,5	29,6	54,2	30,8	84,1	61,0				
V	7,2	8,6	32,8	13,6	37,0	136				
Cr	14,9	17,7	32,2	9,8	87,7	13,0				
Со	2,1	2,3	6,0	11,0	13,0	22,4				
Ni	10,6	10,6	18,5	5,6	27,4	4,7				
Cu	11,7	20,1	11,6	8,0	5,0	14,7				

Примечание. Петрогенные оксиды (масс. %) – методы химико-аналитический и XRF; K, Na, Li, Rb, Cs – метод пламенной фотометрии; другие редкие элементы (г/т) – метод ICP-MS со сплавлением проб (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН).

Закономерности распределения редких элементов на приведенных спайдердиаграммах отражают особенности их генезиса. Уровень средних содержаний K, Rb, Pb, Th, Sn, Li, P в гранитах Солзанского массива либо близок к их средним значениям в континентальной коре, либо несколько выше их средних концентраций. В то же время исследуемые граниты обеднены бором, фтором и тяжелыми редкими землями по отношению к их средним значениям в континентальной коре. В целом, необходимо подчеркнуть достаточную геохимическую близость гранитов Солзанского массива и шаранурского комплекса, особенно их автохтонных фаций, к древним гнейсам вмещающих метаморфических толщ (рис. 1).



Рис. 1. Спайдердиаграммы для гранитоидов и вмещающих пород хр. Хамар-Дабан (а) и о. Ольхон (б) Прибайкалья. 1. граниты хр. Хамар-Дабан, 2. граниты о. Ольхон, 3. мигматиты, 4. гнейсы. СЕС – континентальная кора Китая.

Детальные геолого-петрографические исследования показали, что К-Na гранитоиды шаранурского комплекса могли формироваться при анатектическом плавлении древнего гнейсового субстрата Ольхонского террейна, поэтому гранитоиды заметно обогащены K, Rb, Ba и Pb. В этом отношении к ним близки гранитоиды Солзанского массива (табл. 1). Спектры распределения элементов в плагиогранитах и мигматитах практически повторяют характер распределения элементов в гранитах, но на более низком уровне концентраций элементов. На основании этих геохимических закономерностей можно сделать вывод о близком анатектическом происхождении гранитоидов обоих типов, но из разных по вещественному составу коровых субстратов [1].

Что касается редкоземельных элементов (РЗЭ), то суммарное содержание РЗЭ в гранитоидах шаранурского комплекса варьирует от 327 до 942 г/т (La/Yb=24,8-210), а в гранитоидах Солзанского массива – от 43 до 400 г/т (La/Yb=3-50,5).

Таким образом, для раннепалеозойских гранитоидов Прибайкалья выявляется петрогеохимическая специфика, сходная с калиевыми гранитоидами Гималаев. Гранитоиды Хамар-Дабана и о-ва Ольхон имеют сходства и различия геохимических особенностей, но заметно обогащены литофильными элементами. На основании проведенных геохимических исследований показано, что источником расплавов раннепалеозойских гранитоидов Прибайкалья, вероятно, является коровый субстрат. По данным Макрыгиной В.А. и др. [3] граниты Солзанского массива Хамар-Дабана относятся к типичным синколлизионным образованиям, сформированным из гнейсов хамардабанской серии, и аналогичны гранитоидам шаранурского комплекса Ольхонского региона. Этот факт еще раз подтверждает существование Ольхонско-Хамардабанского блока Прибайкалья, как единого террейна.

Исследования выполняются при поддержке гранта РФФИ 11-05-00515-а, ИП №17 и Ведущей научной школы НШ -6153.2012.5

- 1. Антипин В.С., Горлачева Н.В., Макрыгина В.А., Кущ Л.В. Состав и геохимическая типизация гранитоидов острова Ольхон (шаранурский комплекс). Доклады АН. 2012. Т. 445. № 2. С. 174-178.
- 2. Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма умеренных и низких давлений. М.: Наука, 1981. 196 с.
- Макрыгина В.А., Антипин В.С., Лепехина Е.Н., Толмачева Е.В., Горлачева Н.В. Генетические особенности и первые данные об U-Pb возрасте Солзанского гранитоидного массива, Хамар-Дабан (Прибайкалье) // Доклады АН. 2012 (в печати)
- 4. Макрыгина В.А., Сандимиров И.В., Сандимирова Г.П., Пахольченко Ю.А., Котов А.Б., Ковач В.П., Травин А.В. Nd-Sr систематика метамагматических пород ангинской и таланчанской толщ средней части озера Байкал // Геохимия. 2010. № 10. С. 1040 1048.
- Макрыгина В.А., Толмачева Е.В., Лепехина Е.Н. История кристаллизации гранитоидов шаранурского и хайдайского комплексов Ольхонского региона по цирконам (SHRIMP-II), Западное Прибайкалье // Геология и геофизика (в печати).
- 6. Павловский Е.В., Ескин А.С. Особенности состава и структуры архея Прибайкалья. М.: Наука, 1964. 128 с.
- 7. Федоровский В.С., Добржинецкая Л.Ф., Молчанова Т.В., Лихачев А.В. Новый тип меланжа // Геотектоника. 1993. № 4.С. 30–45.

ХРОМШПИНЕЛИДЫ АЛМАЗСОДЕРЖАЩИХ СРЕДНЕДЕВОНСКИХ ПОРОД СРЕДНЕГО ТИМАНА

Гракова О. В.

ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия, E-mail: ovgrakova@geo.komisc.ru

В статье представлена минералогическая и геохимическая характеристика акцессорного хромшпинелида алмазоносных отложений Среднего Тимана. Проведенные микрозондовые исследования позволили автору сделать вывод о том, что породы пижемской свиты можно отнести к вторичным россыпям. Формирование хромшпинелида происходило за счет перемыва и переотложения более древних ультраосновных и основных магматических пород.

CHROME-SPINELS OF DIAMONDIFEROUS MIDDLEDEVONIAN DEPOSITS OF MIDDLE TIMAN

Grakova O. V.

IG Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia, E-mail: ovgrakova@geo.komisc.ru

Mineralogical and geochemical characteristic of accessory chrome-spinel of diamondiferous deposits of Middle Timan present in this scientific article. According research allowed the author to draw a conclusion, that the rocks of Pizma series can be related to secondary deposits. Formation of chrome-spinel passed because of rewashing and redeposition of paleo ultrabasic and basic magmatic rocks.

На Среднем Тимане развиты верхнепротерозойские, палеозойские и мезокайнозойские отложения. Район исследований находится в пределах Вымско-Вольской структурно-формационной зоны тиманид. Полиминеральная алмазосодержащая россыпь Ичетью располагается на севере этой гряды и представлена удлиненной в северозападном направлении полосу, размером 6х15км.

Палеороссыпь Ичетью приурочена к основанию отложений среднего отдела девонской системы. Продуктивные отложения расположены в базальной части пижемской свиты, которую подстилают породы терригенной толщи малоручейской свиты раннего девона, а перекрывают терригенные породы верхнего девона или четвертичные отложения. Продуктивный пласт представлен кварцевыми гравелитами, конгломератами и крупнозернистыми песчаниками с «плавающей» галькой и гравием кварца, разделенными прослоями средне- и мелкозернистых песчаников. Песчаники серого цвета, слабоглинистые. В основании залегает пласт гравелитов с примесью галечного материала мощностью 0.2–0.3 м, который, перекрывая отложения малоручейской свиты, заполняет эрозионные каналы, западины, карманы, выработанные в песчаниках этой свиты.

Вопрос о генезисе алмазсодержащих пород Тимана до сих пор остается предметом острых дискуссий. Наряду с гипотезой о россыпях и промежуточных осадочных коллекторах в последние годы появилась теория о том, что Тиман является территорией проявления атипичной коренной алмазоносности и алмазоносность связана не с россыпями, а с коренными месторождениями нетрадиционного туффизитового типа [3, 4]. Изучение таких индикаторных признаков минералов как форма и габитус кристаллов, химический состав, особенности внутреннего строения, наличие включений, степень

изменения внутреннего строения и химического состава зерен отдельных индикаторных акцессорных минералов и содержания элементов-примесей может внести ясность в решение этого вопроса. Одним из таких минералов является хромшпинелид. Природный хромшпинелид, представленный твердыми растворами магнезиальных и железистых разностей хромита, шпинели, магнетита и ульвашпинели, – типичные продукты эндогенного минералообразования, связанные главным образом с ультраосновными и основными породами. Будучи устойчивыми к гипергенным процессам, хромшпинелиды сохраняются в коре выветривания и могут переотлагаться в обломочных и обломочно-осадочных породах (от гравелитов до глин) [6], что позволяет использовать его для реконструкции условий формирования вмещающих пород.

Хромшпинелид из алмазсодержащих пород Среднего Тимана встречается в виде зерен округлой или неправильной формы, а также кристаллов октаэдрического габитуса и их обломков (рис. 1). Размер 0.25–0.5 мм. Поверхность зерен шероховатая, наличие трещин, сколов указывает на механическую природу округлости. Минерал черного цвета с металлическим блеском. Микрозондовые исследования были проведены для нескольких зерен хромшпенелидов их результаты приведены в таблице 1. Кроме того, хромшинелид отмечается в виде включения в гранате в сростках с колумбитом. Химический состав хромшпинелидов по результатам микрозондового анализа в мас. %: Al_2O_3 17.73–37.03, Cr_2O_3 24.58–49.57, Fe₂O₃ 15.54–18.19, MnO 0.04–1.02, MgO 15.38–20.9, TiO₂ 0.3–0.93, ZnO 0.12–0.69.



Рис. 1. Морфология (а, б, в), тонкошестоватая структура (б) и вторичные процессы (в) в хромшпинелиде пижемской свиты Средний Тиман.

2060

JEOL

100Pm F1 X270 15 Отмечаются зерна хромшпинелида с тонкошестоватой структурой (рис. 1 б) с высоким содержанием Al_2O_3 до 37.03 мас.%, здесь же появляется V_2O_5 с содержанием 0.22–0.46 мас.% (табл. 1 анализы 1–3).

Таблица 1

		Компоненты																
Номер Н зерна ан	Номер	мас.%							ат.%									
	анализа	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MnO	MgO	ZnO	Ti	Al	Cr	Fe	v	Mn	Mg	Zn	0
1	1	0,64	34,18	26,75	16,87	0,25	0,47	20,38	0,46	0,19	16,14	8,48	5,09	0,07	0,16	12,17	0,14	57,57
	2	0,31	36,69	24,58	16,11	0,46	0,29	20,87	0,69	0,09	17,13	7,69	4,80	0,12	0,09	12,33	0,20	57,54
	3	0,30	37,03	25,29	16,13	0,22	—	20,90	0,13	0,09	17,26	7,90	4,80	0,06	_	12,32	0,04	57,58
2	4	0,93	23,34	40,32	18,19		0,19	17,03	-	0,30	11,66	13,51	5,80	_	0,07	10,76	-	57,89
	5	0,79	25,18	39,90	16,81	_	0,54	16,78	_	0,25	12,50	13,29	5,33	_	0,19	10,54	_	57,90
	6	0,37	27,18	33,65	31,31		0,48	3,42	3,59	0,13	14,39	11,95	10,58	_	0,18	2,29	1,19	59,29
	7	0,56	30,68	32,84	26,98	_	1,02	4,41	3,51	0,18	15,90	11,42	8,93	_	0,38	2,90	1,14	59,15
	8	0,88	24,98	39,74	17,28	_	0,08	16,96	_	0,28	12,41	13,25	5,48	_	0,03	10,65	_	57,92
3	9	0,46	19,24	46,85	15,54	_	0,63	17,20	_	0,15	9,77	15,99	5,05	_	0,23	11,06	_	57,78
	10	0,55	17,73	49,57	16,61	-	0,04	15,38	0,12	0,18	9,13	17,13	5,46	_	0,02	10,02	0,04	58,02

Химический состав хромшпинелида пижемской свиты Среднего Тимана

В отдельных случаях на поверхности зерен вдоль трещин отмечаются вторичные процессы (рис. 1 в), рыхлая стенка, видно, что кристалл подвергался преобразованию, происходит замещение магния железом и цинком: Fe₂O₃ до 31.31 мас.%, ZnO до 3.59 мас.% (табл. 1 номер анализа 6, 7). Повышенное содержание цинка, а также увеличение железа вдоль трещены на поверхности зерна в хромшпинелидах является признаком эпигенетической природы их оцинкования [1]. Постоянное присутствие цинка 0,13–0,28% отмечается в хромитах из ультрамафитов [2]. В. И. Силаевым с соавторами был исследован химический состав хромшпинелидов алмазсодержащей россыпи Ичетью [5]. По их мнению, эффекты эпигенетического оцинкования обусловлены модифицированием состава первичных почти бесцинковых хромшпинелидов в условиях как гидротермально-метасоматических, так и гидрогенных процессов. В тоже время какие-то условия для оцинкования хромшпинелидов реализуются и в условиях алмазопродуктивной мантии [5].

Состав природных хромшпинелидов широко варьирует и зависит от условий образования, и в первую очередь от формационной принадлежности и состава вмещающих пород [6]. Из таблицы «Вариации состава хромшпинелидов различных петрографических формаций, типов пород и руд» [по 6] видно, что исследуемые нами хромшпинелиды можно отнести к стратиформной перидотит-пироксенит-габбровой формации: перидотиты, габбро, нориты, анортозиты.

Известно, что для высокожелезистых хромшпинелидов характерна неоднородность в распределении железа и магния в пределах зерен, что характерно для серии проб хромшпинелидов из ультрамафитов Урала [7]. Хромшпинелиды устойчивы к гипергенным процессам, сохраняются в коре выветривания и могут переотлагаться в обломочных и обломочно-осадочных породах (от гравелитов до глин). Исследование химического состава (увеличение содержаний железа и цинка), морфологических свойств (наличие трещин, характер поверхности, тонкошестоватая структура) минерала показало, что изучаемые хромшпинелиды сформированы за счет перемыва и переотложения более древних ультраосновных и основных магматических горных пород. В тоже время слабая окатанность и наличие граней на поверхности минерала может свидетельствовать о недалеком расположении источника сноса (первые десятки км). Учитывая, что источник сноса обломочного материала находился на юго-западе [8], погребенные массивы алмазсодержащих мафитов, скорее всего, необходимо искать в районе Четласского камня.

- 1. Tappert R., Stachel T., Hrris J.W., Brey G. P. Composition of mineral inclusions from Brazilian diamonds. GAC-MAC abstract volume, Saskatoon, 2002. P. 116.
- Осовецкий Б. М. Типохимизм шлиховых минералов: Справочник // Пермь: Изд-во Перм. Ун-та, 2001. 244 с.
- Рыбальченко Т.М. Петрографическая характеристика алмазоносных магматитов Полюдова кряжа // Вестн. Перм. ун-та. Вып.4. Геология – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1997. – С. 43– 52.
- Рыбальченко Т.М.Характеристика алмазоносных туффизитов Полюдова кряжа // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов. – Сыктывкар: Геопринт, 1998. – С.144-146.
- 5. Силаев В.И., Шабалин В.Н., Голубева И.И., Хазов А.Ф., Белоусова Е.А. О цинкосодержащих и цинкистых хромшпинелидах Тимано-Уральского региона // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008, №8. С.6–17.
- 6. Типоморфизм минералов: Справочник / Под ред. Л. В. Чернышевой. М.: Недра, 1989. 560 с.
- 7. Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Юрьева Э.И., Ивановский А.Л. Особенности химической связи металл-лиганд и эффекты нестатистического катионного распределения в хромшпинелидах (по результатам квантовохимического моделирования) // Вестник ОГГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1
- Щербаков Э. С., Плякин А. М., Битков П. П., Условия образования среднедевонских алмазоносных отложений Тимана // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. – Сыктывкар: Геопринт, 2004. – С. 39–40.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗАХ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ НОРИЛЬСКИХ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Гриценко Ю.Д.

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва, Россия, E-mail: Ygritsenko@rambler.ru

В первичных сульфидных рудах основная масса серебра – твердые растворы в сульфидах, в основном в халькопирите. Собственно минералы серебра – пневматолитовые: гессит, электрум, кюстелит и Аu-серебро. Трапповая формация, магматические сульфидные руды были захвачены региональным метаморфизмом погружения в условиях цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций. При этом магматические сульфидные Ni-Cu руды испытали заметные преобразования. Преобразуются и минералы серебра. В сплошных рудах развито самородное серебро, не содержащее Au, аргентопентландит и минералы изоморфного ряда халькопирит-ленаит. В метаморфогенно-гидротермальных жилах развиты самородное серебро, пираргирит, аргентит, акантит, науманит, штромейерит.

REDISTRIBUTION OF SILVER IN MINERAL PHASES DURING METAMORPHISM NORILSK SULFIDE ORES

Gritsenko Y.D.

Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia, E-mail: Ygritsenko@rambler.ru

In the primary sulfide ore silver is solid solution in sulfides, mostly chalcopyrite. Minerals of silver are pneumatolitic: hessete, electrum, kustelite, and Au-silver. Trap formation, magmatic sulfide ores are undergone to low-grade submersion metamorphism in condition zeolitic and prehnite-pumpellyite facies. In this case, magmatic Ni-Cu sulfide ores are changed. Silver minerals are converted too. Native silver with not containing Au, argentopentlandite, minerals of the isomorphous series of chalcopyritelenaite are formed in the metamorphic ores. Native silver, pyrargyrite, argentite, acanthite, naumannite, shtromeyerite are formed in metamorphogenic-hydrothermal veins.

Норильское рудное поле расположено в плитном чехле дорифейской Восточно-Сибирской платформы, в зоне краевых дислокаций. Гигантские залежи магматических сульфидных Pt-Pd-Ni-Cu руд сопряжены с интрузивами оливиновых габбро-долеритов трапповой формации. Платобазальты сопровождаются серией интрузивов и даек долеритов и габбро-долеритов. Месторождения сопряжены с Норильскими, Талнахским и Таймырским интрузивами оливиновых габбро-долеритов [1, 2, 4].

Магматические сульфиды образуют вкрапленность в рудоносных интрузивах, залежи и жилы обычно в нижнем эндоконтакте этих интрузивов и в подстилающих роговиках. Возраст образований трапповой формации – платобазальтов, интрузивных пород, сульфидных руд – 251±5 млн. лет [1, 2].

При застывании сульфидных Ni-Cu-Fe расплавов ведущий процесс – кристаллизационная дифференциация; ранние продукты кристаллизации богаты Fe, поздние богаты Cu, Ag, платиноидами [1, 2, 7]. Из сульфидного расплава в начале кристаллизуется железистый (Ni-Fe) моносульфидный твёрдый раствор с гексагональной структурой Mss состава ~ FeS–Fe,_{Ni,Cu}S, с температурой кристаллизации около 1200–1000 °C. При понижении температуры состав следующих зарождений Mss становится более медистым, вплоть до состава \approx Fe_{0,8}Ni_{0,1}Cu_{0,2}S. Далее, при температуре < 1000 °C, из сульфидного расплава, который в достаточной степени обогатился Cu, начинает кристаллизоваться Cu-Fe (Ni-Cu-Fe) промежуточный твёрдый раствор с кубической структурой – Iss состава (Fe,Cu,_{Ni})S. При T \approx 950 °C состав Iss может приближаться к кубанитовому (CuFe₂S₃). При дальнейшем понижении температуры (до 760 °C) из сульфидного расплава кристаллизуются следующие зарождения всё более медистых Iss, вплоть до состава халькопирита (CuFeS₂).

Никель и кобальт примерно в равной степени совместимы с Mss и Iss. Иное дело – серебро, благородные металлы. Тугоплавкие платиноиды – рутений, осмий, иридий и особенно родий накапливаются преимущественно в Mss. Легкоплавкие платиноиды – палладий и платина, а также золото и серебро накапливаются в Iss.

При остывании сульфидные твёрдые растворы испытывают сложные твердофазные превращения – полиморфные переходы, многократный распад высокотемпературных твёрдых растворов. Mss превращается в минералы группы пирротина с тельцами распада пентландита (± халькопирит). Iss в зависимости от состава превращается в кубанит ± пирротин, кубанит, кубанит ± халькопирит, халькопирит, с тем или иным количеством телец распада пентландита. Кроме того, кубанит мог распадаться на халькопирит и пирротин (троилит), происходил и обратный процесс новообразования кубанита. Местами произошла перекристаллизация продуктов первичной кристаллизации и возникли зернистые агрегаты сульфидов Fe-Cu-Ni.

Существенно пирротиновые руды содержат 1–5 г/т серебра, Pd и Pt, десятые доли г/т Os, Ir и Ru, 1–15 г/т Rh. Существенно медистые руды – поздние дифференциаты сульфидных магм – обогащены не только элементами группы платины, но и Ag, Zn, Pb, Cd, Se [8]; они содержат до 150 г/т Ag. Средняя величина Ag:Au в рудах около 20–35:1.



Рис. 1. Сложное срастание гессита, кюстелита, золотосодержащего серебра и минералов платиноидов (белое) среди хлькопирита (черное). Фотография в отраженных электронах.

В первичных сульфидных рудах основная масса серебра – твердые растворы в сульфидах, в основном в халькопирите (до 150 г/т). Собственно минералы серебра – пневматлитовые: гессит, электрум, кюстелит и Аи-серебро. Преобладают кюстелит и электрум, они часто образуют сложные срастания с поздними пневматолитовыми минералами платиноидов (Рис. 1). Более ранние, чаще незональные выделения Аg- золота и электрума развиты внутри агрегатов PGM. Более поздние зональные выделения минералов Аu-Ag в срастании с фрудитом и алтаитом образуют каймы вокруг агрегатов

PGM (Рис. 1) и в виде прожилков секут паоловит и иные более ранние PGM. Проявлены несколько типов зональности золотин – прямая с плавным снижением содержания Au от центра к краям, обратная, осцилляционная и сложная [7]. Пробность минералов ряда Au-Ag непрерывно варьирует от 870 до 0, они содержат от следов до 1 мас. % Cu (псевдоморфозы по медистому золоту), Pt и Pd в них не обнаружены. Более высокопробное золото развито там, где обилен гессит. Вероятно, состав минералов Au-Ag в значительной мере контролировался активностью телура во флюидах [7].

Трапповая формация, магматические сульфидные руды и подтрапповые толщи были захвачены региональным метаморфизмом погружения [6] в условиях цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций (изотопный Rb/Sr возраст по апофиллиту 232–122 млн. лет). При этом магматические сульфидные Ni-Cu руды испытали заметные преобразования, в отдельных участках существенные. Метаруды уже имеют миллерит-пиритхалькопиритовый состав, содержат борнит, кобальт-, купро- и аргентопентландиты, магнетит, самородное серебро, годлевскит, сфалерит, пирротин, маухерит, никелин, брейгауптит, кобальтин, герсдорфит. халькозин, хизлевудит, валлериит, паркерит, самородные Ві и Аg, пираргирит, игольчатый кубанит, точилинит, вяльсовит, макинавит.

Преобразуются и минералы серебра.

Минералы серебра в метаморфизованных сульфидных рудах

Самородное серебро широко распространено в метаморфизованных сульфидных рудах. Образует овальные и уплощённые выделения и прожилки серебра толщиной до 3 мм в существенно борнитовых и халькозиновых рудах, в ассоциации с магнетитом, сфалеритом, миллеритом, маухеритом (Рис. 2).



Рис. 2. Самородное серебро (белое, «Ag») среди халькозина (светло-серое, «chc») и магнетита (темно-серое, «Mt»). Фотографии в отраженных электронах.

В первичных сульфидных рудах серебро всегда содержит какое либо, часто весьма существенное, количество золота. Обычно это кюстелит, реже электрум (Рис. 1). В метаморфизованных рудах и в гидротермальных жилах серебро практически чистое, содержание золота в нём менее 0.01 мас. %. При метаморфогенно-гидротермальных процессах произошла мобилизация Ag, Ni, Co, As, Bi, но не золота.

Аргентопентландит Ag(Fe_5Ni_3)_8S_8 образует метасомы и реже мелкие кристаллики, ассоциирующие с халькопиритом (без структур распада), магнетитом, хлоритовыми минералами, галенитом (без структур распада алтаита), купропентландитом. По морфологии и ассоциации четко отличается от пневматолитового аргентопентландита, который образует четкие ламмели.

*Твёрдый раствор халькопирит CuFeS*₂₋*ленаит AgFeS*₂ впервые описан Э.А. Кулаговым [4], Минерал с широкими вариациями состава, но достаточно близок к стехиометричному Me:S ~ 1:1, сильно изменчивы содержания Cu и Ag.

Минералы серебра в гидротермальных жилах

Минералы серебра в гидротермальных жилах ассоциируют с арсенидами и антимонидами Ni-Co-Fe, минералами Bi, U, селенидами, сульфидами Pb, Zn, Ni, Cd, т.е. входят в состав пятиметальной рудной формации. Параметры формирования жил: температура – от 216° С и ниже, давление – менее 1 кбар. *Самородное серебро*. В карбонатных жилах серебро слагает отдельные зёрна и дендриты в Sb-никелине, маухерите и брейтгауптите (рис. 3), содержит от следов до 11 мас. % Hg, содержание Au менее 0,01 %.

Пираргирит (красный серебряный колчедан) Ag_3SbS_3 образует кристаллы и зерна до 0,5 мм. Пираргирит – сульфоантимонид серебра, образуется обычно с сульфоантимонидом никеля – ульманнитом (Рис. 3). Реже он встречается с сульфоарсенидом никеля – герсдорфитом, и тогда он содержит несколько процентов мышьяка.



Рис. 3. Зерна и дендриты самородного серебра (белое, «Ag») и пираргирита среди агрегатов никелина («nc»), сурьмянистого никелина («Sb-nc»), ульманнита («ul») в кальците (черное). Фотографии в отраженных электронах

Аргентит Ад₂S установлен В.А. Коваленкером (1977) [3]. Позднее не наблюдался.

Акантит Ад₂S установлен С.Ф. Служеникиным [5]. Нередко это селенистый акантит, вплоть до науманита.

Науманит Ад₂Se – более редок, чем акантин. Установлен также С.Ф. Служеникиным и в кальцитовых жилах и в метаморфизованных рудах [5]. Штромейерит AgCuS развит в борнитовых и миллерит-борнит-халькопиритовых рудах и в гидротермальных халькозин-кальцитовых прожилках и жилах с самородным висмутом, паркеритом, маухеритом, кобальтином – т.е. в составе пятиметальной формации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-05-31103).

- 1. Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат. 1959. 89 с.
- 2. Лихачёв А.П. Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения. М.: Эслан. 2006. 496 с.
- 3. Коваленкер В.А. Минералогия и геохимия селена и теллура. М.: Наука, 1977. 136 с.
- 4. Кулагов Э.А. Особенности минерального состава руд месторождения Норильск-I. Дисс. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1968. 239 с.
- 5. Служеникин С.Ф., Мохов Ф.В. Минералы золота и серебра в месторождениях Норильского района. В кн.: Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов. М.: ИГЕМ РАН, 2002. С. 326–330.
- 6. Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д. Низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. М.: Научный мир, 2009. 218 с.
- Спиридонов Э.М., Кулагов Э.А., Куликова И.М. Ассоциации минералов Pd, Pt и Au в рудах Норильского месторождения // Геология рудных месторождений. 2004. Т. 46. С. 175– 192.
- Суханова Е.Н. О внутреннем строении, химизме и рудоносности северо-западной (Хараелахской) ветви Талнахского интрузива. Материалы конференции норильских геологов. Норильск, 1968. С. 112–115.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПИРОХЛОРА ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ ВУЛКАНА КЕРИМАСИ, ТАНЗАНИЯ

Гутенёва В.С.², Зайцев А.Н.¹, Золотарев А.А.¹

¹ СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия, ²-ФГУП «ВСЕГЕИ», г. Санкт-Петербург, Россия

Пирохлор является наиболее распространенным и достаточно хорошо изученным редкометальным минералом щелочных пород и карбонатитов. Интерес к изучению пирохлора обусловлен тем, что он является промышленным источником ниобия, а так же из-за многочисленных вариаций его химического состава и схем изоморфизма, что указывает на чувствительность минерала к изменению термодинамических параметров кристаллизации и может служить его типоморфным признаком. Переменчивость химического состава минералов группы пирохлора обусловлена особенностями его кристаллической структуры. Идеальная формула пирохлора $A_2B_2O_6(OH,F)$, где в позицию *А* входят большие катионы, такие как *Ca*, *Na*, *U*, а в позицию *B* – *Nb*, *Ti*, *Zr*, а так же *O*, *OH*-группа и *F* (Hogarth, 1977). Структура пирохлора обладает гранецентрированной кубической ячейкой с параметром *a* = 10.434(64) Å. Её удалось расшифровать в группе *Fd-3m* и уточнить до R₁ = 0.0334 по 58 независимым рефлексам. Учитывая полученные результаты наблюдений и расчетов, пирохлор из карбонатитов вулкана Керимаси, можно считать первичномагматическим минералом.

CRISTAL CHEMISTRY OF PYROCHLORE FROM DEPOSIT OF KERIMASI VOLCANO, TANZANIA

Guteneva V.S.², Zaitsev A.N.¹, Zolotarev A.A.¹

¹SPbU, Saint Petersburg, Russia, ²VSEGEI, Saint Petersburg, Russia

Pyrochlore is the most popular and the most discover rear-metal mineral of alkaline rocks and carbonatites. It is interesting that it's industrial sours of Nb and has many variations of chemical composition and isomorphic plans which indicate on the sensitivity of mineral to environment of thermodynamic parameters of crystallization and can be tipomorphic sign. Variability of chemical composition in pyrochlore group is causes of peculiarity his chemical structure. Ideal formula of pyrochlore is $A_2B_2O_6(OH,F)$, position A - Ca, Na, U, position B - Nb, Ti, Zr and O, OH-group and F (Hogarth, 1977). Structure of pyrochlore has border-centric cubic lattice, parameter a = 10.434(64) Å which can decipher in Fd-3m group and refine to $R_1 = 0.0334$ of 58 independence reflections. To take stock of getting observation results pyrochlore from carbonatites of Kerimasi volcano can possible first-magmatic mineral.

Пирохлор является наиболее распространенным и достаточно хорошо изученным редкометальным минералом щелочных пород и карбонатитов. Особый интерес представляют популяции минерала из карбонатитов вулкана Керимаси. Интерес к изучению пирохлора обусловлен тем, что он является промышленным источником ниобия, а так же из-за многочисленных вариаций его химического состава и схем изоморфизма, что указывает на чувствительность минерала к изменению термодинамических параметров кристаллизации и может служить его типоморфным признаком.

Вулкан Керимаси расположен в Восточно-Африканской рифтовой долине и считается самым крупным карбонатитовым комплексом на данной территории. Переменчивость химического состава минералов группы пирохлора обусловлена особенностями его кристаллической структуры.

Идеальная формула пирохлора $A_2B_2O_6(OH,F)$, где в позицию *A* входят большие катионы, такие как *Ca*, *Na*, *U*, а в позицию *B* – *Nb*, *Ti*, *Zr*, а так же *O*, *OH*-группа и *F* (Hogarth, 1977).

По химическому составу пирохлор из карбонатитов вулкана Керимаси (конус Лолуни) характеризуется не только преобладанием катионов *Ca* и *Na* в позиции *A*, а так же обладает повышенным содержанием *U* (до 19.3 мас.% UO_2). В позиции *B* отмечено весьма значительное содержание *Zr* (до 14.42 мас.% *ZrO*₂) и *Ti* (до 5.69 мас.% *TiO*₂) при практически полном отсутствии *Ta*.

Нами посчитана кристаллохимическая формула пирохлора, по результатам химического анализа:

 $(Ca_{1.06}Na_{0.62}U_{0.26}K_{0.01}Ce_{0.03}Sr_{0.01})_{\Sigma 1.99}(Nb_{1.43}Zr_{0.29}Ti_{0.22}Fe_{0.03}Mg_{0.01}Al_{0.01}Ta_{0.01})_{\Sigma 2}O_6(OH,F)$

Структура пирохлора обладает гранецентрированной кубической ячейкой с параметром a = 10.434(64) Å. Её удалось расшифровать в группе *Fd-3m* и уточнить до R₁ = = 0.0334 по 58 независимым рефлексам. Структура состоит из октаэдров (Nb,Ti)O₆, соединенных между собой через вершины. Октаэдры формируют слои из 3- и 6-членных колец, параллельных плоскости {110} с каналами в направлении <110>, в которых размещены атомы Ca, Na и др.

Исследования проводились на монокристальном дифрактометре Stoe IPDS II с детектором типа Image Plate.

Морфологически кристаллы преимущественно кубического и октаэдрического габитуса. Наличие габитусных кристаллических форм пирохлора свидетельствует о том, что в системе кристаллизации существовали необходимые условия для развития граней кристалла. Это может быть признаком открытости термодинамической системы минералообразования, высоких скоростей кристаллизации.

Анатомия кристаллов пирохлора достаточно однородна. Все индивиды обладают хорошо выраженной оптической зональностью, что отличает эту популяцию от пирохлора других месторождений.

Можно сделать предварительный вывод о том, что изученный пирохлор обладает кубической сингонией с пространственной группой *Fd-3m*. Химический состав пирохлора вызывает интерес из-за повышенного содержания некоторых элементов в нем и подлежит дальнейшему исследованию.

Учитывая полученные результаты наблюдений и расчетов, пирохлор из карбонатитов вулкана Керимаси, можно считать первичномагматическим минералом.

- 1. Hogarth D.D., Classification and nomenclature of the pyrochlore group. American Mineralogist, Vol. 62, pages 403-410, 1977
- Mariano A.N., Roeder P.L., Kerimasi: a neglected carbonatite volcano. Journal of Geology, Vol. 91, 1983.

ТРИТИЙ В ОБЪЕКТАХ ЭКОСИСТЕМ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА И ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

Давыдочкина А.В.¹ Кулькова М.А.² Лебедев С.В.¹

¹ РГПУ им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: *Skyrocketing@mail.ru*, ² РГПУ им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: *kulkova@mail.ru*

Тритий – радиоактивный изотоп водорода. Естественный путь образования трития в природе обусловлен, в основном, ядерными реакциями, проходящими в верхних слоях атмосферы, искусственный тритий поступает в окружающую среду в результате работы объектов ядерного топливного цикла. Тритий наиболее опасен в форме оксида (НТО – тритиевая вода).

Расширяющиеся строительство объектов ядерного топливного цикла на побережье Балтийского моря создает реальную возможность поступления радионуклидов в составе радиоактивных отходов в объекты экосистем региона (Санкт-Петербург, Ленинградская область).

Концентрация трития была измерена для отдельных элементов экосистем региона. Благодаря применению низкофонового жидкостного сцинтилляционного счетчика Quantulus-1220 существует возможность устанавливать содержание радионуклида на уровнях, близких к фоновым.

Полученные в ходе исследования значения содержания трития находятся в пределах регионального фона и не вызывают опасности для здоровья людей. Созданные на основе полученных данных картосхемы наглядно отображают особенности содержания и распределения исследуемого радионуклида.

TRITIUM IN OBJECTS OF ECOSYSTEMS OF ST. PETERSBURG AND THE LENINGRAD REGION

Davydochkina A.V.¹ Kulkova M.A.², Lebedev S.V.¹

¹ Herzen University, Saint Petersburg, Russia, E-mail: Skyrocketing@mail.ru, ² Herzen University, Saint Petersburg, Russia, E-mail: kulkova@mail.ru

Tritium is a radioactive isotope of hydrogen, used in research, fusion reactors and neutron generators. Tritium is present in water (liquid and vapor) as result of natural processes in the atmosphere, as well as from fallout from past atmospheric nuclear weapons tests and operation of nuclear reactors and fuel reprocessing plants. The form of most concern, tritium oxide (HTO).

The expanding construction of nuclear industrial plants and nuclear power station on the shore of the Baltic Sea is creating a real possibility for the introduction of radioactive wastes into the environment objects of region (St.Petersburg, Leningradskya oblast).

Tritium concentration was measured for the individual environment objects of the region. Through the use of low-background liquid scintillation counter Quantulus-1220 it became possible to establish the radionuclide content at levels close to the background.

From the study of tritium values are within the regional background and do not cause danger to human health. Schematic maps, which are based on data obtained clearly show the content and distribution of the investigated radionuclide.

В ходе исследований, с августа 2008 по август 2012 года на территории Санкт-Петербурга и Ленинградской области были отобраны пробы поверхностных вод и атмосферных осадков (снег, дождевая вода), пробы почвы и биологических объектов (листва деревьев, трава, насекомые). Для измерений использовался низкофоновый жидкостной сцинтилляционный счетчик Quantulus-1220. Минимально обнаружимая активность прибора составляет 0,1 Бк/л. Фоновым образцом для воды и атмосферных осадков являлась вода с наименьшим содержанием трития – вода из грунтовых источников Гатчинского парка; для биологических объектов и почвы – «пустой» образец.

Наиболее высокая концентрация трития в исследуемом регионе была обнаружена в поселке Кузьмоловский (48 TU), в районе поселка уровень составляет от 12 до 20 TU (рис. 1). Такие повышенные (по отношению к другим исследованным образцам поверхностных вод) значения трития обуславливаются расположением вблизи поселка захоронением ядерных отходов [2].

Сходные значения концентрации радионуклида (12-20 TU) обнаруживаюстя в районе городов Сосновый Бор и Гатчина (рис. 1), где располагаются потенциально радиационноопасные объекты: Атомная электростанция (4 энергоблока), научно-исследовательский технологический институт (2 ядерных реактора) и Петербургский институт Ядерной физики им. Б.П. Константинова: 1 действующий реактор, хранилища РАО [2].

В водах на побережье Финского залива концентрация трития находится на уровне 0,35-7 TU. Однако, в районе поселка Приветинское отмечается концентрация 7-12 TU (рис 1). В этом регионе, в Финском заливе, в районе поселков Приветинское и Пески, располагается законсервированная база испытаний боевых радиоактивных веществ на Форте Ино [2].

На Северо-Западе Ленинградской области концентрация трития в поверхностных водах находится на уровне естественных значений 8 – 42 TU [4] и в среднем составляет 18 TU. Такой уровень концентрации исследуемого радионуклида не превышает значения предельно допустимой концентрации трития в воде 124 TU [1] и не представляет угрозу для здоровья людей.

Концентрация трития в исследованных образцах травы, отобранных в Тихвинском районе Ленинградской области в среднем составляет 166 TU, в образцах насекомых 176 TU (рис. 2). Среднее содержание трития в образцах травы, отобранной в Пушкинском районе составляет 198 TU. Различия в значениях концентраций трития в исследованных образцах травы могут быть обусловлены месторасположением точек пробоотбора по отношению к потенциально радиационно-опасным объектам Ленинградской области. Тихвинский район, располагается на востоке области, находится на значительном удалении от потенциально радиационно-опасных объектов. Пушкинский район находится в непосредственной близости от одного из потенциально радиационно-опасных объектов – Петербургского институт Ядерной физики им. Б.П. Константинова (1 действующий реактор, хранилища РАО) [2], и путь поступления этого радионуклида в окружающую среду не только естественный, но и техногенный.

Среднее значение концентрации трития для исследованных образцов почвы составляет 157 TU (рис. 3). Значения концентрации трития в образцах травы, насекомых и почвы, отобранных в одном и том же районе сопоставимы и составляют 166, 176 и 157 TU соответственно. Тихвинский район находится на значительном расстоянии от потенциально радиационно-опасных объектов Ленинградской области и основной источник поступления трития в объекты экосистемы – атмосферные осадки. Перенос трития из почвы в растения, главным образом, связан с поглощением воды корнями растения [8].



Рис. 1. Окна приложения ArcMap ArcGis с картой распределения содержания трития в поверхностных водах территории бассейна Финского залива.



Рис. 2. Концентрация трития в образцах травы и насекомых Тихвинского района Ленинградской области.



Рис. 3. Концентрация трития в образцах почвы и травы Тихвинского района Ленинградской области.



Рис. 4. Картосхема содержания трития в траве. Санкт-Петербург 4 района: Центральный, Адмиралтейский, Красногвардейский, Невский.

Содержание трития в образцах листвы деревьев в городе Санкт-Петербурге в среднем составляет 163 TU (рис. 4, рис. 5). В образцах, отобранных в Пушкинском районе Санкт-Петербурга в среднем составляет 166 TU, отобранных в Василеостровском районе 159 TU. Повышенное значение трития было зафиксировано в Василеостровском районе в сквере около кинотеатра «Прибой» (Средний проспект – ул. Шевченко – Шкиперский проток), около 174 TU, что превышает значения концентраций в других образцах, отобранных в этом районе (рис. 5).



Рис. 5. Картосхема содержания трития в листве. Санкт-Петербург Василеостровский район.

Полученные в результате исследования данные свидетельствуют о зависимости между содержанием трития в почве и траве, отобранных в одних и тех же точках.

Полученные в ходе исследования значения содержания трития в объектах экосистем Санкт-Петербурга и Ленинградской области, находясь в пределах регионального фона, не вызывают опасности для здоровья людей.

- 1. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества. Справочник, под ред. Л.А. Иль-ина, В.А. Филова, Л., 1990, с. 50-57.
- 2. Ленинградская область. Экологическая карта. С. Ясинский, Т. Денисова. «Дискусс Медиа», 2007-2008 гг.
- 3. Ресурсы Интернет www.ecodefense.ru http://www.cottagesspb.ru/ekologiya/chernobyl/
- Baeza A., Garcia E., Miro C. A procedure for the determination of very low activity levels of tritium in water samples. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry/ – Vol. 241, No. 1 – 1999 – Pp. 93-100.
- 5. Radioactivity of the Baltic Sea, 1999–2006. HELCOM Thematic Assessment. Baltic Sea Environment Proc.: Publ. HELCOM, № 117, 2009.
- The distribution of tritium in the terrestrial and aquatic environments of the Creys-Malville nuclear power plant (2002- 005) P. Jean-Baptiste, D. Baumier, E. Fourre', A. Dapoigny, B. Clavel Journal of Environmental Radioactivity 94 (2007) 107-118.
- Distribution of tritium in estuarine waters: the role of organic matter A. Turner, G.E. Millward, M. Stemp. Journal of Environmental Radioactivity 100 (2009) 890-895.
- 8. Tritium in plants: A review of current knowledge C. Boyer, L. Vichot, M. Fromm, Y. Losset, F. Tatin-Froux, P. Guŭtat, P.M. Badot Environmental and Experimental Botany 67 (2009) 34–51.

ОЦЕНКА ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИГОНА ТБО (ПОСЕЛОК КРАСАВА, ТИХВИНСКИЙ РАЙОН, ЛЕНИНГРАДСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Дуброва С.В.¹, Подлипский И.И.²

¹ СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: *dubrova.stanislav@gmail.com*, ² СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: *primass@inbox.ru*

В последние десятилетия большинство образующихся полигонов твердых бытовых отходов (ТБО) на территории Ленинградской области возникли стихийно и, в результате, представляют реальную и потенциальную экологическую опасность для окружающей среды. Чтобы избежать в будущем экологической катастрофы регионального масштаба, следует уделять больше внимания мониторингу и последующей рекультивации несанкционированных мест захоронения ТБО. Разработку релевантной и пертинентной модели рекультивации для объектов со схожими геологическими условиями для Ленинградской области можно провести на основе мониторинга отдельных полигонов бытовых отходов. В такой модели могут быть учтены основные геохимические ассоциации и закономерности миграции групп элементов, что сократит финансовые расходы и время уже на этапе оценки полигонов ТБО, а также будет способствовать рационализации использования земельных ресурсов. Данный подход даст новый толчок к развитию решения такой проблемы, как влияние полигонов ТБО Ленинградской области на деградацию Ладожского озера.

ASSESSMENT OF GEOECOLOGICAL CONDITION OF THE LANDFILL (KRASAVA VILLAGE, TIKHVIN DISTRICT, LENINGRAD REGION)

Dubrova S.V.¹, Podlipskiy I.I.²

¹ SPbU, Saint Petersburg, Russia, E-mail: *dubrova.stanislav@gmail.com*, ² SPbU, Saint Petersburg, Russia, E-amail: *primass@inbox.ru*

Most landfill sites in the Leningrad region which appeared during the last decade are spontaneous and as a result ecologically harmful to the environment. Unavoidably it leads to an environmental disaster on a regional scale. And in order to avoid it we should pay more attention to the monitoring and following rehabilitation of the existing landfills. Since geological conditions throughout the Leningrad region are similar we can create unified relevant and pertient model of rehabilitation based on the results of the monitoring of selected landfills. Taking into consideration all geochemical associations and patterns of migration for the groups of elements in this model we will reduce the expenses and save a lot of time even while evaluation process. What is more it will help to regulate land use in an efficient way. Also this approach will boost the process of finding solutions for such important issues as the impact of landfills of the Leningrad region on the degradation of Ladoga Lake.

В последние десятилетия большинство образующихся полигонов твердых бытовых отходов (ТБО) на территории Ленинградской области возникли стихийно и, в результате, представляют реальную и потенциальную экологическую опасность для окружающей среды. Чтобы избежать в будущем экологической катастрофы регионального масштаба, следует уделять больше внимания мониторингу и последующей рекультивации несанкционированных мест захоронения ТБО. Разработку релевантной и пертинентной
модели рекультивации для объектов со схожими геологическими условиями для Ленинградской области можно провести на основе мониторинга отдельных полигонов бытовых отходов. Данная работа направлена на выявления особенностей накопления поллютантов и путей их миграции в зоне влияния полигонов ТБО одного из наиболее загрязненных районов Ленинградской области.

Методика исследования

Полигон находится юго-восточнее города Тихвин на 5-ом км. Красавского шоссе Ленинградской области и занимает территорию около 10 га. Основное увеличение площади наблюдалось за 2005-2007 года, когда полигон ТБО был основным местом несанкционированной аккумуляции свалочных масс всей восточной части Тихвина. По морфологическому составу свалочные массы в представлены преимущественно бытовыми отходами, но также встречается и строительный мусор. Отходы не локализованы, полностью отсутствуют инженерные защитные сооружения. При визуальном обследовании обнаружены признаки (следы) неоднократного горения.

В 500 м на северо-восток от полигона протекает Графский ручей, впадающий в Безымянные пруды, находящиеся на водосборной площади Ладожского озера. К югу от поселка Красава и на большей окружающей территории свалочную зону находятся торфоразработки (Ларьянское).

Исследование состояния окружающей среды было проведено летом в 2011 году. Вся территория занимает площадь в 10 га. Была составлена сетка отбора проб: 3 профиля и 5 пикетов. Всего было отобрано 15 проб из 15 скважин, глубиной до 2-х м. Анализ проводился по 30 тяжелым металлам (Hg, Pb, As, Cd, Zn, Ni, Co, Cr, Mo, Cu, Sb, Mn, V, Sr, Ba, W, Ti, Zr, N, Ag, Sn, Ge, Ga, Be, Y, P, Li). Лабораторные исследования проводились на атомно-абсорбционном спектрометре Spectr AA 220FS.

Были рассчитаны коэффициенты концентраций по отношению к фоновым значениям и ПДК, суммарный показатель загрязнения. Статистическая обработка данных проводилась с использованием корреляционного и факторного анализа. Последний выполнялся на основе корреляционной матрицы, методом главных компонент с последующим варимакс-вращением. Критическое значение уровня значимости принималось равным 5%. Расчеты производились с помощью пакетов программ Statistica 6.0, Stata 9.0 и Microsoft Office Excel.

Результаты исследований

Область с максимальными значениями суммарного показателя загрязнения Zc (рассчитанного по общепринятой методике Caeta Ю.Е. [6]) находится в зоне локализации свалочных грунтов. Такие элементы, как Hg, Pb, Cd, As, Zn, Cu, Cr, являются основными поллютантами на территории полигона. Согласно СанПиН 2.1.7.1287-03 почвы территории локализации свалочных масс относятся к категориям «умеренно опасная» – «опасная» [4]. На расстоянии 100метров, категория загрязнения почв снижается до «чистой».

Окружающие свалочное тело, сложенное техногенным грунтом, почво-грунты выступают на путях миграции химических элементов при резком снижении pH среды как кислый барьер (значение показателя кислотности почво-грунтов увеличивается по мере удаления от зоны складирования полигона: от pH 7 под свалочным грунтом до pH 3,2 на расстоянии 100 м). На нем накапливаются анионногенные элементы более активно мигрирующие в условиях щелочной среды, что подтверждается увеличением содержании Ti, Mn, Nb, Zr на расстоянии 100 метров от зоны складирования. Как правило, эти элементы мигрируют в форме растворимых солей щелочных металлов, подвижных в щелочной среде – Na₂SiO₃, Na₂AlO₂, Na₂MoO₄ [1].

Максимальные концентрации элементов зафиксированы в контуре полигона с нейтральными и слабокислыми почво-грунтами. Их поведение зависит в большей степени от физико-химических свойств и ассоциаций с Fe и Mn (большинство основных исследуемых поллютантов являются манганофилами) [2].

На территории полигона ТБО можно выделить три основных геохимических барьера: окислительно-восстановительный, представленный образованиями Fe-Mn конкреций, кислотно-щелочной техногенного происхождения, и сорбционный, связанный с линзой суглинков в юго-западной части полигона (отрицательный заряд скапливается на поверхности глинистых минералов, где в результате катионного обмена могут осаждаться большинство тяжелых металлов).

При статистическом анализе генеральная совокупность (510 определения) была разделена на две выборки: содержание тяжелых металлов (металлоидов) и органических поллютантов. Среди металлов анализ проводился как по классам опасности, так и по подгруппам d-элементы, p-элементы, s-элементы.

В результате статистического анализа в каждой группе элементов по классам опасности были выделены геохимические ассоциации элементов: 1 класс опасности – Hg, Pb, Cd, As, Zn; 2 класс опасности – Cu, Sb; 3 класс опасности – Ba, Sr; 4 класс опасности – Ag, Sn.

Общий факторный анализ для элементов первого класса опасности показал, что какие-либо латентные факторы выделить нельзя. Корреляционных связей между элементами не наблюдается. Геохимическая ассоциация среди элементов второго класса опасности объясняется образованием сульфосольных соединений Cu-Sb (может быть Cu-Pb-Sb) в зоне локализации свалочных масс [7]. Среди элементов третьего класса опасности схожими свойствами миграции обладают барий и стронций. Оба эти элемента преимущественно соединяются с кислородосодержащими группами в биологическом обмене [1]. Что касается 4 группы, можно предположить, что на территории полигона образуются соединения, подобные франкеитам (большое число образцов оловянных франкеитов содержит в своем составе Ag) [3].

Среди (s-, p-, d-) подгрупп элементов так же были выделены геохимические ассоциации элементов со схожими миграционными характеристиками и физикохимическими свойствами: d-элементы – Zn, Cu, Ag, Cd, Hg, Cr и Ti, Zr, Nb; p-элементы – Sn, Sb, Pb; s-элементы – Ba, Sr и Li, Be.

Деление d-элементов на полученные нами группы связано с тем, что Zn, Cu, Ag, Cd, Hg являются халькофильными, а Ti, Zr, Nb анионные. Их концентрации на границе щелочной и кислой сред (граница нейтральных почв зоны свалочных масс и кислых почв региона) значимо увеличиваются: Ti с 450 ppm до 2000 ppm, Zr с 9 ppm до 20 ppm, Nb с 4 ppm до 15 ppm. Также на территории полигона TEO могут образовываться интерметалльные соединения, в которых Sn часто ассоциирует с Pb и Sb (р-элементы). Li и Be имеют предвнешние кайносимметричные электроны, что обуславливает их схожее строение и идентичное поведение в почве (s-элементы) [1].

Средние значения концентраций р- и d-элементов в суглинистых почвах меньше, чем в супесчаных. Это может быть связано с локализованным повышением концентраций токсикантов в свалочных массах (концентрации элементов в пробах, отобранных над линзой суглинков в одних зонах, сильно различаются).

По результатам проведенной оценки территорию полигона (включающую зону складирования и прилегающие территории) следует разделить на три зоны: зона локализации свалочных масс, и прилегающие области в 50 и 100 м. Данное деление связано с тем, что основные повышения концентраций наблюдаются в непосредственной близости от источника загрязнения – зона складирования бытового мусора. В области 50 м концентрации поллютантов значительно уменьшаются (буферная зона) и уже в 100 метровой области превышений ПДК практически не наблюдается.

Полигон ТБО п. Красава Тихвинского района Ленинградской области является примером локального источника загрязнения территории, разработка методики рекультивации которого может быть использована для сходных техногенных объектов всего северо-запада РФ. Сформировавшиеся природные и природно-техногенные геохимические барьеры со временем могут увеличиваться в размерах и разрушаться, приводя к разрастанию геохимических ореолов и возможной миграции поллютантов в ближайшие водоемы (в том числе и Ладожское озеро). Все это, в конечном счете, может привести к возникновению локальной зоны экологической катастрофы.

Для предотвращения возможных последствий следует провести ряд мероприятий по проектированию и обустройству полигона ТБО. Рекультивацию полигона, включающую зону складирования и прилегающие территории, следует проводить в три этапа:

• подготовительный (ограждение по периметру полигона, дренажная канава, вал с наружной стороны, переносное сетчатое ограждение перпендикулярно у направлению господствующих ветров [5]);

• технический (очистка прилегающей территории 50-ти м. зоны и ограничения нижнего контура отвала: устройство водонепроницаемого защитного экрана из современного геосинтетического материала);

• биологический (озеленение санитарно-защитной зоны вокруг полигона).

В модели рекультивации полигона ТБО поселка Красава было бы рационально повысить уровень pH окружающей его 100 метровой «буферной зоны». По результатам проведенных нами работ можно утверждать, что концентрации хрома и молибдена на исследуемом участке в 5 раз превышают ПДК. Наиболее распространенный способ рекультивации земель от тяжелых металлов становится неприемлемым, так как это может привести к увеличению миграции данных элементов [3]. Внесение органических удобрений поспособствует повышению биологической активности, емкости катионного обмена, устойчивости к антропогенному воздействию. Органические удобрения будут образовывать с ионами тяжелых металлов органоминеральные соединения, обладающие малой подвижностью. В данном случае, такой метод усиления «буферной зоны» будет наиболее практически и финансово оправдан.

В результате описанных мероприятий, появляется возможность уменьшить зону отчуждения с 500 м (нормативно установленную) до 200 м на полигоне ввиду особенностей распространения поллютантов (геохимических аномалий). В дальнейшем нами планируется детально изучить влияние полигона на реку Сязь и Ладожское озеро, со-

ставить релевантную и, главное, пертинентную обобщающую модель рекультивации на примере полигона ТБО п. Красава Тихвинского района, техническое заключение и бюджетирование. Она может применяться для рекультивации всех несакционированных свалок и полигонов Ленинградской области со схожими геологическими условиями.

- 1. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов (в 6 томах). М.: Недра, 1993-1997.
- 2. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1979. 423 с.
- 3. Рэуце К. Борьба с загрязнением почвы. М.: Агронромиздат, 1986. 222 с.
- 4. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы.
- 5. СанПиН 2811-83. Санитарные правила устройства и содержания полигонов для твердых бытовых отходов.
- 6. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: «Недра», 1990. 335 с.
- 7. Тугаринов А.И. Общая геохимия. Главы 16-17. М.: Атомиздат, 1973. 203 с.

О ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА НА РЕНИЙ ЖЕЗКАЗГАНСКИХ РУД ПРЯМЫМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Ефименко О.С.¹, Диханов Е.Н.², Ефименко С.А.²

¹НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,

² ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Жезказган, Республика Казахстан, E-mail: serg_yef@mail.ru

В статье обсуждаются результаты лабораторных исследований образцов руд месторождения Жезказган на сопутствующие (рений, германий) элементы, выполненные на лабораторном рентгенофлуоресцентном спектрометре РЛП – 21Т (выпускаемым ТОО «Физик», Алма-Ата, Казахстан), предназначенном для экспресс-анализа многокомпонентных полиметаллических руд на основные и сопутствующие элементы. Последняя модификация спектрометра РЛП -21Т обеспечивает анализы руд на полиметаллы и лёгкие (алюминий, сера, кремний, фосфор) элементы за одно измерение. Дополнительная опция в спектрометре позволяет проводить анализ на рений и германий. Приведены основные технические характеристики спектрометра. Даны некоторые метрологические характеристики анализа руд на рений и германий на этом спектрометре.

ABOUT POSSIBILITY OF ANALYSIS ON RHENIUM OF ORES OF ZHEZKAZGAN BY DIRECT X-RAY FLUORESCENCE METHOD

Yefimenko O.S.¹, Dichanov E.N.², Yefimenko S.A.²

¹NTU «KhPI», Kharkiv, Ukraine, ²KAZAKHMYS, Zhezkazgan, Kazakhstan, E-mail: *serg_yef@mail.ru*

In the article reported about the results of laboratory researches of tests ore composition of deposit of Zhezkazgan on concomitant (Re, Ge) elements by means of the laboratory EDXRF spectrometers of RLP-21T. X-ray fluorescence RLP-21T spectrometer (development of Physicist LLC, Almaty, Kazakhstan) is intended for the operative analysis of material composition of multicomponent polymetallic ores on the basic and concomitant components. The last modification of RLP-21T spectrometer provides an analysis on polymetals and easy (Al, S, Si, P) elements for one measuring without the use of a vacuum pump or inert gas, and an additional option allows to conduct an analysis on rhenium and germanium. Description of spectrometers and their basic functional descriptions are given. Some metrological characteristics of the analysis of ores (Re, Ge) on these spectrometers are designated.

В современных условиях максимальная экономическая эффективность от разработки месторождений цветных металлов может быть достигнута, в том числе и за счет реализации мероприятий по комплексному использованию минерального сырья.

В Жезкагане рений является одним из основных сопутствующих компонентов. Для эффективного планирования добычи рения необходима мощная, оперативно обновляемая база данных о его валовых содержаниях в рудах различных участков месторождения. Традиционными приемами такую базу не создать: анализ на рений – это трудоемкая, малопроизводительная и весьма дорогостоящая процедура. Нужны экспрессные методы анализа, из которых весьма перспективен рентгенофлуоресцентный метод (РФА) прямого анализа проб руд на рений. Но его применению в Жезказгане препятствуют ряд обстоятельств.

Коэффициенты корреляции содержаний рения и ведущих (медь, свинец) металлов для различных минеральных типов вкрапленных сульфидных руд определены равными [3]: 0,29 – для существенно халькозиновых руд; 0,41 – для существенно халькопиритовых; 0,71 – для существенно борнитовых; 0,75 – для смешанных медных руд и 0,65 – для полиметаллических руд. Тесная корреляция отсутствует, поэтому определять рений через основные промышленные металлы (Cu, Pb, Zn) в процессе РФА нельзя.

Содержания рения [2] в рудах месторождения находятся в пределах 0,5 ÷ 5,0 ppm, что ставит под сомнение возможность прямого определения рения методом РФА.

Решение задачи усугубляется тем, что: во-первых, необходимо работать с линиями L – серии рения; во-вторых, в рудах присутствуют элементы, аналитические линии которых: a) накладываются на линии L-серии рения; б) кларковые содержания этих элементов многократно превышают кларк рения в жезказганских рудах.

В специальной литературе нет информации о проведении прямого (без химического обогащения пробы и концентрирования элементов твердым органическим экстрагентом ТВЭКС) РФА на рений с использованием лабораторных EDXRF спектрометров.

Предварительное изучение вопроса показало, что на линию ReLa1 (8,651 кэВ) накладывается линия ZnKa1 (8,637 кэВ); на линию ReLβ1 (10,008 кэВ) накладываются линии WLβ2 (9,961кэВ), HgLa1 (9,989 кэВ), PbLs (9,667 кэВ) и GeKa (9,886 кэВ); на линию ReLγ1 (11,683 кэВ) накладывается линии AsKβ1 (11,724 кэВ), SeKα1 (11,376 кэВ), HgLβ1 (11,821 кэВ) и HgLβ4 (11,651 кэВ). Таким образом, количественное определение рения методом РФА вылилось в чрезвычайно сложную комплексную (научную, методическую, аппаратурную, математическую) аналитическую задачу.

Вторичный гамма-спектр реального жезказганского медного концентрата (государственный стандартный образец ГСО-2891) приведен на рис. 1. Видно, что: а) линия ReLa1 находится в «подошве» мощных пиков ZnKa1, AsKa1, PbLa1 и PbLs; б) на неё накладывается линия GeKa; в) на линию ReLγ1 накладывается линия AsKβ1.



Рис. 1. РЛП-21Т. Спектр ГСО-2891 (Cre = 28,2 ppm).

Так как концентрации цинка, свинца и мышьяка в рудах месторождения Жезказган на 2-3 порядка превышают концентрации рения, то было принято решение выполнять РФА на рений по линии ReLβ1. В этом случае пришлось специально учитывать влияние линии GeKa (хотя линия GeKa непосредственно на линию ReLβ1 не накладывается, но она накладывается на линию ReLa1 и тем самым нарушает табличное соотношение между линиями ReLa1 и ReLa1, используемое при расчетах). Из литературных источников известно [1], что «сфалериты месторождений Восточного Казахстана обогащены германием», но никаких исследований по определению германиеносности сфалеритов Жезказгана ранее не проводилось. Поэтому пришлось перестраховаться и параллельно с рением определять германий

Для исследований был использован EDXRF спектрометр со специальными возможностями РЛП-21Т (ТОО «Физик», г. Алма-Ата, Казахстан). Четвертая модификация спектрометра РЛП-21Т это: дрейфовый полупроводниковый детектор (SDD) площадью около 25 мм² и толщиной 300-500 микрон (охлаждение – термохолодильник Пельтье); рентгеновская трубка VF-50J Rh (50 Вт) фирмы Varian Medical Systems (США); экспозиция измерений 150 сек; облучение кюветы с пробой – сверху; турель на 9 кювет. Детектор обеспечивает разрешение 150 эВ по линии 5,9 кэВ при загрузке 100 кГц. Мишень из теллура. Время формирования импульса 1,6 мкс. Сигнал полностью оцифровывается. Важной отличительной особенностью спектрометра является режим поддержания на постоянном и высоком (90000имп/с) уровне загрузки спектрометрического тракта. Оптимальная конструкция зондовой части датчика спектрометра обеспечивает минимальное ослабление рентгеновских флуоресценций Al, Si, S, P в воздухе и позволяет проводить РФА на эти элементы без применения вакуумного насоса или инертного газа. Мощный математический аппарат обеспечивает: а) высокоэффективную реализацию варианта метода фундаментальных параметров – метода фундаментальных коэффициентов, когда поправки вводятся на все определяемые в процессе РФА элементы; б) учет «пиков вылета», «пиков двойных наложений», пиков линий основных и дополнительных мишеней.

В обычном режиме РЛП-21Т обеспечивает проведение РФА на 34 элемента: Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Mo, Fe, Se, As, Ba, W, Bi, Ti, Cr, Mn, V, Ni, Al, Si, S, P, Ca, Ga, Br, Sr, Zr, Rb, Y, Nb, Pd, Ar, Sc, U, Th за одно измерение. Диапазон энергий от 1,49 кэВ (AlKα) до 23,0 кэВ (CdKα). В РЛП-21Т заложена новая идеология РФА: месторождения разные – градуировка одна.

Один из спектрометров РЛП-21Т был оснащен дополнительной опцией «РФА на Re». Данная опция позволяет определять 19 элементов: Re, Cu, Zn, Pb, K, Ca, Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Ge, As, Se, Ba (оценка), S (оценка), W.

В данной модификации РЛП-21Т применены следующие новые решения:

1. Созданы оптимальные условия для возбуждения линий L-серии рения: а) применена мощная рентгеновская трубка: б) применена промежуточная мишень из рубидия.

2. РФА базируется на использовании линии ReLβ1, так как на линию ReLa1 точно накладывается линия ZnKa1, а на линию ReLγ1 накладывается пик линии AsKβ.

3. Программное обеспечение РЛП-21Т обеспечивает уверенное выделение пика линии ReL β 1 на фоне мешающих излучений линий WL β 2, HgLa1, PbLs и GeKa. При этом, в обработку спектров включены все 19 линий L – серий Pb, W, Ta, U, Th, а также 5 линий K – серий элементов с Z = 29÷35 (в программное обеспечение спектрометра располагает математическим инструментом, который с точностью до 97-98% описывает эти линии). Обеспечен эффективный учет на результаты РФА на рений линий «двойных наложений», линий «пиков вылетов», линий пиков флуоресценций основных и дополнительных мишеней, а также других факторов.

4. Введен режим поддержания на постоянном и высоком (90000имп/с) уровне загрузки спектрометрического тракта РЛП-21Т.

В процессе исследований использовались государственные стандартные образцы (ГСО) руд и концентратов с разным месторождений Казахстана.

Результаты исследований по направлению «РФА на рений» (20 циклов измерений):

1. Средние содержания рения в ГСО составили (ppm): 2888 (песчаник медистый) – 1,84 (аттестованное значение 1,65), 2889 (полиметаллическая руда) – 5,02 (4,70), 2891 (концентрат медный) – 29,03 (28,2) при третьей категории точности анализа по ОСТ 41-08-205-04.

2. ГСО 2887 (песчаник медистый, аттестованное содержание 0,61 ppm) оказался вне нижнего предела обнаружения рения на спектрометре РЛП-21Т.

3. Точность РФА на ГСО 2888, 2889 и 2891 – третья категория по ОСТ 42-08-205-04, на ГСО 2887 – пятая.

Результаты исследований по направлению «РФА на германий» (15 циклов измерений):

1. Средние содержания германия в ГСО составили (ppm): 1712 (руда вольфрамовая) – 3,81 (аттестованное значение 3,9), 1713 (руда вольфрамовая) – 3,05 (2,9), 1715 (руда вольфрамовая) – 3,00 (3,1), 5405 (руда окисленная марганцевая) – 3,51 (3,4), 5405 (руда гематитовая) – 4,90 (5,1), 5406 (руда окисленная марганцевая) – 5,84 (4,9), 5407 (руда железо-марганцевая) – 22,2 (21,9), 5408 (руда окисленная марганцевая) – 5,44 (5,6), 6588 (руда полиметаллическая) – 4,52 (4,4), 4322 ДВГ (дальневосточные магматические породы) – 6,82 (7,0).

2. Во всех ГСО точность РФА – третья категория по ОСТ 42-08-205-04.

Попутно было доказано, что РЛП-21Т обеспечивает РФА ГСО на селен по третьей категории, начиная с концентраций 4,2 ppm (ГСО-3032).

Программа исследований предусматривала исследования по установлению германиеносности сфалеритов Жезказгана. С этой целью на спектрометре РЛП-21Т был выполнен РФА трёх проб руды с шахты «Анненская», содержания цинка в которых составили ряд: 2,25; 9,86 и 10,18%. Содержания германия в пробах составили ряд 1,5; 2,6 и 2,5 ррт. Следовательно, сфалериты Жезказгана германием не обогащены.

Выводы:

1. В результате совокупности научных, методических, математических и аппаратурных исследований разработана методика прямого определения содержаний рения, германия, полиметаллов и легких элементов, реализованная на самом современном лабораторном EDXRF спектрометре РЛП-21Т.

2. Установлено, что чувствительность РФА на рений ограничена и при t = 500с составляет 1,12 ppm (критерий 3σ). Для определения более низких концентраций РФА должна предварять, например, методика предварительного концентрирования рения на активированном угле марки БАУ из раствора, полученного после химического разложения пробы. 3. Установлено, что сфалериты месторождения Жезказган не обогащены германием.

4. С появлением методики РФА на германий реальной стала возможность проведения масштабных исследований по уточнению валовых содержаний германия в рудах месторождений ТОО «Корпорация Казахмыс», углях и отвалах Угольного департамента «Борлы», а также в золоотвалах районных котельных и ТЭЦ.

5. Поставленная задача решена в рамках республиканской программы по импортозамещению.

- 1. Быховер Н.А. Экономика минерального сырья, тт. 1-3. М., 1967-1971 Минеральные ресурсы мира. М., 1997
- 2. Младенцев Г. Д. Закономерности распределения свинца и цинка на Жезказганском месторождении // Геология рудных месторождений, 1976 – №1 – С. 57–63.
- 3. Сейфуллин С. Ш., Копяткевич Л. В., Асанов М. А. Размещение свинцово цинковой минерализации в залежах Жезказганского месторождения // Алма – Ата: Изв. АН КазССР, сер. геол., 1976 – №5 – С. 27–31.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ КОДЫ ЦИРКОНОВ ИЗ КОРЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТИТАН-ЦИРКОНИЕВЫХ РОССЫПЕЙ ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

Золотарева Г.С.

ВГУ, г.Воронеж, Россия, E-mail: akcessoriy@mail.ru

Геохимия циркона, отражающая особенности геохимической среды его формирования имеет широкие возможности, а, следовательно, будущее для различных, в том числе металлогенических построений. В связи с этим в настоящее времени актуальным является разработка критериев сравнения геохимических особенностей цирконов. Широко используемые Zr/Hf отношения уже не отвечают современным требованием науки и практики, а для сравнительного анализа предполагается широкое использование генетических кодов цирконов, критерии которых, к сожалению еще не разработаны. Один из их вариантов и первый опыт их использования полученный изложен в предлагаемых тезисах.

GENETIC CODES ZIRCON FROM RADICAL SOURCES THE TITAN-ZIRCONIUM SCATTERINGS VORONEZH ANTECLISE

Zolotarev G.S.

VSU, Voronezh, Russia, E-mail: akcessoriy@mail.ru

The geochemistry of zircon reflecting features of the geochemical environment of its formation has ample opportunities, and, therefore, the future for various, including metallogenichesky constructions. In this regard in time present development of criteria of comparison of geochemical features zircon is actual. Widely used Zr/Hf of the relation any more don't answer with the modern requirement of science and practice, and for the comparative analysis wide use of genetic codes zircon which criteria, unfortunately aren't developed yet is supposed. One of their options and the first experience of their use got is stated in offered theses.

Циркон, формируясь в определенной магматической или метафорфической системе, несет в себе генетический код самой системы за счет изоморфизма. Изоморфные особенности циркона достаточно ограничены, тем не менее, не считая Hf, в нем всегда отмечаются незначительные примеси Ca, Y, REE, U, Th и других элементов. Чем меньше элементов-примесей в цирконе, тем он устойчивее, так как степень дефектности кристаллической решетки в этом случае минимальна [1].

Примесь Hf на дефектность практически не влияет, однако, его появление создает возможность гетеровалентного изомарфизма для лантаноидов (REE) и Та. В свою очередь, главный элемент – цирконий определяет возможность гетеровалентного вхождения в кристаллическую решетку Y и Nb. Несколько иной характер вхождения в кристаллическую решетку циркона отмечается для U и Th. Это скорее связано с сорбционной особенностью циркона из-за дефектности кристаллической решетки. Дефектность кристаллической решетки катионного характера деформирует ее и создает условия для ослабления связей с SiO₄, в результате чего часть SiO₄ удаляется, а места кремнекислородных тетраэдров замещает гидроксильная группа. Этот процесс обычно проявляется в гипергенных условиях [2]. Для компенсации одного SiO₄ требуется четыре молекулы гидроксильной группы, причем при вхождении в решетку они не связаны друг с дру-

гом, следствием чего является дальнейшее расшатывание и последующее разрушение кристаллической решетки. Критическими содержаниями SiO₂ и ZrO₂ являются 23 и 39 % соответственно являются величины, ниже которых кристаллическая решетка распадается.

Рисунок 1 показывает соотношение катионов циркония замещенных в кристаллической решетке к фактическому содержанию циркония. Очевидно, что в идеальном случае эта величина должна быть равна 1, однако в реальности, существенная часть циркония замещена элементами примесями и это отношение всегда меньше 1. При этом, отношения циркония замещенного к реальному, исходя из графика (рис. 1), является константой. Эта константа сохраняется и для цирконов коры выветривания и россыпей. График характеризует степень дефектности кристаллической решетки циркона, которая обратно пропорциональна содержанию циркония (±Hf) в минерале. Менее четкая корреляция отмечается для суммы катионнов и SiO₂, что также вполне очевидно, так как часть SiO₄⁻⁴ замещается на гидроксильную группу (OH⁻).



Рис. 1. Фигуративные точки цирконов из кристаллических пород в координатах $ZrO2/Zr-(Y_2O_3+ThO_2+CaO+TR_2O_3+UO_2+HfO_2)$.

1 – мамонский (Елань-Коленовский массив); 2 – артюшковский; 3 – обоянский, россошанский тип; 4 -обоянский, нерасчлененный тип; 5 – усманский; 6 – лосевская серия; 7 – лискинский; 8 – воронцовский, метапесчаники; 9 – воронцовский, гнейс; 10 – еланский, (Елкинский массив); 11 – бобровский (Коршевский); 12 – байгоровский вулкано-плутанический; 13–14 – новомеловатский (Новомеловатский массив массив): 13 – габбродиориты; 14 – гранодиориты; 15 – павловский (Павловский массив).

Анализирую составы цирконов полученные с помощью микрозондовых анализов, мы приходим к выводу, что генетический код цирконов должен вытекать из его состава и иметь достаточно сложный структурированный смысл.

Алгоритм оценки генетического кода представляется следующим образом:

1. Первым этапом является расчет Zr/Hf отношения (K1);

2. Вторым – расчет отношений элементов примесей, изоморфирующих с Zr к элементам, тяготеющим к Hf (ΣY+Nb/ΣREE+Ta) (**K2**);

3. Так как вхождение U и Th обязано вхождению в более крупные структурные элементы кристаллической решетки, т.е связанные с Hf, то количество их молекул может являться показателем степени дефектности и в первом приближении о ней можно судить по величине суммы катионов изоморфирующих с Hf+U, Th к Hf (ΣREE+Ta+U+Th/Hf)(**K3**);

4. Общее состояние кристаллической решетки циркона определяется суммой примесей, изоморфных с Zr к сумме примесей, изоморфных с Hf. (Σ(Y+Nb)/Σ(REE+Ta+U+Th)) (**K4**);

5. Процесс изоморфного вхождения Са в цирконовую решетку не совсем ясен. Повышенные содержания Са, как правило, характерны для гидратированных цирконов, тем не менее, наиболее вероятно его вхождение в цирконовую группу изоморфирующих элементов. В этой связи логичен коэффициента (Ca+Y+Nb/REE+Th+U) (**K5**), который, по-видимому эффективен для сравнения гидратированных цирконов (циртолитов), а дополнительный коэффициент, полученный путем деления этого коэффициента на цирконий-гафнивые отношения характеризует степень устойчивости геохимической системы циркона в гипергенных условиях.

Анализ базы данных показывает устойчивые содержания в виде элементов примесей только гафния. Что касается набора остальных элементов примесей, то часто чувствительности анализа не достаточно для получения коэффициентов, характеризующих генетический код каждого зерна циркона в отдельности. В этой связи приходится оперировать усредненными значениями, которые могут отражать первичную геохимическую среду образования лишь в первом приближении.

Генетический код удобно отражать в виде пентагрофической розы-диаграммы, при этом для удобства и наглядности **K1** на графике показывается в виде реальной величины, а остальные коэффициенты (**K2**, **K3**, **K4**, **K5**) в виде значений х 100.Так как значение коэффициентов для некоторых комплексов значительно отличаются друг от друга, то целесообразно строить пентограммы в трех различных сопряженных масштабах, позволяющих более эффективно проводить сравнения.

Ниже приводятся примеры графического изображения генетических кодов цирконов из некоторых кристаллических пород фундамента ВКМ (рис. 2).





Рис. 2. Розы-диаграммы генетических кодов цирконов для магматических и метаформических комплексов кристаллического фундамента

Работа выполнена по проектам № П-1331; № 16.740.11.0188 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

- 1. Ненахов В.М., Золотарева Г.С. Изменение типоморфических и типохимических свойств цирконов акцессорных минеральных ассоциаций в ряду коренной источник кора выветривания россыпь // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология. 2006. № 2. С. 141–148
- 2. Ненахов В.М., Золотарева Г.С. Интегральная модель россыпеобразования на территории Воронежской антеклизы // Литология и полезные ископаемые. 2012. № 1. С. 26–39.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ПОРОДАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ ПО ДАННЫМ ИССЛЕДОВАНИЯ КСЕНОЛИТОВ ТР. УДАЧНАЯ (ЯКУТИЯ)

Ильина О.В., Тычков Н.С., Агашев А.М.^{1,2}

¹ ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, Россия, E-mail: *ldssibir1234@mail.ru*, ² НГУ, г. Новосибирск, Россия

Проведены исследования ксенолитов тр. Удачная на ЭПГ методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием. Изучено распределение ЭПГ в деформированных лерцолитах и низкотемпературных зернистых перидотитах в целях сравнения пород, характерных для мантийных разрезов континентальной литосферы и выяснения, как вторичное обогащение деплетированных пород низов литосферной мантии влияет на состав ЭПГ.

The research offers xenoliths of Udachnaya pipe for PGE by isotopic dilution with mass spectrometry ending. The distribution of PGE in deformed lherzolites and low temperature grained peridotite in order to compare species characteristic of the mantle sections of the continental lithosphere and seeing as the secondary enrichment of depleted lithospheric mantle rock bottom affects the composition of PGE.

Трубка Удачная – одна из наиболее перспективных алмазоносных трубок Далдынского кимберлитового поля Сибирской платформы. Деформированные перидотиты являются представителями наиболее глубинных мантийных пород, выносимых кимберлитовым магматизмом и, как предполагается, находятся на границе литосферы и астеносферы. По существующим представлениям, деформированные лерцолиты образуются в результате вторичного обогащения при взаимодействии ультрадеплетированных пород низов литосферной мантии (гарцбургитов, дунитов) с расплавами астеносферного происхождения [1].Элементы группы платины (ЭПГ- Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd, Re) являются важными показателями процессов, происходящих в мантии и коре.

10 образцов высокотемпературных деформированных лерцолитов были проанализированы на содержание ЭПГ методом изотопного разбавления. Описание пород: 1) зернистые перидотиты Лесото по положению в разрезе мантии занимают диапазон от 30 до 130 км; диапазон по составу зависит от степени частичного плавления и имеет широкую область (Рис.2, 3); породы произошли в результате частичного плавления при образовании литосферы 2,5-3 млрд. лет назад; 2) деплетированные лерцолиты тр. Удачная находятся в относительно узком диапазоне глубин около 180 км; диапазон по составу зависит от различной степени вторичного обогащения; происхождение пород: в результате вторичного обогащения в связи с образованием протокимберлитовых расплавов [1]. Изучено распределение ЭПГ в деформированных лерцолитах и низкотемпературных зернистых перидотитах в целях сравнения пород, характерных для мантийных разрезов континентальной литосферы и выяснения, как вторичное обогащение деплетированных пород низов литосферной мантии влияет на состав ЭПГ[2].

По результатам проведенных исследований деформированные лерцолиты в среднем имеют следующий состав по ЭПГ (ppb) (табл. 1).

Зернистые перидотиты Лесото отличаются от деформированных лерцолитов тр. Удачная меньшим содержанием Pt и Pd, а по остальным ЭПГ схожи. Pt и Pd являются относительно несовместимыми ЭПГ [2].

	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Re
Удачная	3.41	3.51	6.64	1.22	5.66	2.49	0.33
Min-Max	2.41-4.82	2.79-4.02	4.27-8.31	0.72-1.55	3.05-13.06	0.08-7.51	0.08-0.66
Лесото	4.16	3.77	6.12		2.96	0.64	0.14
Min-Max	0.2-13.7	0.3-8.54	1.42-15.52		0.17-9.63	0.02-5.92	0.02-0.37

Содержание ЭПГ для деплетированных лерцолитоа тр. Удачная и зернистых перидотитов Лесото.

За исключением Pt и Pd, средний состав ЭПГ в зернистых лерцолитах практически не отличается от состава деформированных лерцолитов тр. Удачная (Puc. 1).



Рис. 1. Распределение ЭПГ, нормированных на хондрит, в деформированных лерцолитах тр. Удачная и в зернистых перидотитах Лесото.

Основные отличия деформированных лерцолитов тр. Удачная и перидотитов Лесото:

1) В диапазоне значений. В зернистых перидотитах Лесото большой диапазон значений.

2) Содержание Pt и Pd значительно меньше (Табл. 1, Рис. 2).

3) Существенное отличие состоит в том, что для зернистых практически отсутствуют корреляции ЭПГ с главными элементами (Al, Ca, Mg). В то же время в деформированных лерцолитах зависимость наблюдается.



Рис. 2. Корреляции значений Pd, Ir с Al₂O₃ для деформированных лерцолитов тр. Удачная и перидотитов Лесото.



Рис. 3. Корреляции значений Os, Ir с CaO для деформированных лерцолитов тр. Удачная и перидотитов Лесото.

Выводы:

Широкий диапазон по ЭПГ в зернистых перидотитах Лесото относительно деформированных лерцолитов тр. Удачная вероятно объясняется различным положением и историей возникновения и преобразования [2]. Узость диапазона по ЭПГ для деформированных лерцолитов относительно зернистых пород мантии объясняется тем, что ультрадеплетированные породы, при обогащении которых образовались высокотемпературные деформированные лерцолиты, обладали нешироким диапазоном значений распределения составов (в том числе и ЭПГ).

Распределение ЭПГ в деформированных лерцолитах зависит от процессов вторичного обогащения, т.к наблюдаются зависимость содержания ЭПГ от главных элементов.

В деформированных лерцолитах тр. Удачная в межзерновых пространствах обнаружены срастания сульфидов и самородной Pt, в которых вероятно содержится основное количество ЭПГ (рис. 4).



Рис. 4. ЭПГ в ксенолитах в срастании с сульфидами. Автор Шарыгин И.С.

В настоящее время начинается исследование второй группы образцов – ксенолитов ультрадеплетированных пород и кимберлитов тр. Удачная методом изотопного разбавления. Планируется исследование сульфидных включений ксенолитов (ЭПГ, Re-Os изотопный состав по возможности).

- 1. Burgess S.R, Harte B. (2004) Tracing lithosphere evolution through the analysis of heterogeneous G9-G10 garnets in peridotite xenoliths, II; REE chemistry, Journal of pertology, Vol. 45, 609-634 pp.
- Pearson D.G, Irvine G.J et. Al (2004) Re-Os isotope systematic and platinum group element fractionation during mantle melt extraction: a study of massif and xenolith peridotite suites, Chemical Geology, Vol. 208, 29-59 pp.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА И МИНЕРАЛОГИИ ПЛИОЦЕН-ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПЕПЛОВ ДАГЕСТАНА

Исаков С.И.¹, Тулышева Е.В.^{1,2}, Хлопкова М.В.^{1,3}

¹ИГ ДНЦ РАН, г. Махачкала, Россия, E-mail: *isakov_156@mail.ru*, ² ДГУ, г. Махачкала, Россия, ³ ПИБР ДНЦ РАН, г. Махачкала, Россия

В статье приведены материалы изучения вулканических пеплов в верхнекайнозойских отложениях Дагестана. До настоящего времени эта территория считалась амагматической. Установленные здесь проявления вулканических пеплов позволяют говорить о вулканизме территории. Эти новые представления по геологии региона, которые повлекут за собой корректировку взглядов на геотектонику, его динамику и металлогению.

The article reveals results of research of volcanic ashes of the upper-Cenozoic sediments in Dagestan. Till now this territory was considered to be non-magmatic. Presence of volcanic ashes allows to draw a conclusion about volcanism of these territories. These are new representations on geology of region which will cause revising of sights at geotectonics, geodynamics and metallogeny.

Дагестан расположен на северном склоне Восточного Кавказа. Здесь известны магматические породы – два диабазовых пояса Кахетинский и Казбековский средневерхнеюрского возраста в пределах Главного Кавказского хребта. Магматические породы и металлогения – колчеданно-полиметаллическое и жильное кварц-сульфидное (Fe, Cu, Zn, Pb, Co) оруденение тяготеют к проходящему здесь Главному Кавказскому разлому.

Территория, располагающаяся к северу от Главного хребта, считалась амагматической и этого положения придерживались все геологи – производственники и научные работники. Но в этом регионе (Южном Дагестане) все же были известны магматические образования – пласты вулканических пеплов, которые относили к перенесенным со смежных с Дагестаном территорией – Северного Азербайджана и южного склона Восточного Кавказа [1, 2].

В 2006 году на территории центрального Дагестана на Урминском плато, Буйнакской впадине и Нарат-Тюбинском передовом хребте располагающихся в структуре Дагестанского клина, Институтом геологии установлены вулканические пеплы, приуроченные к тектоническим полостям в осадочных породах – среднемиоценовых кварцевых песчаниках [5.6]. Вмещающие тектонические полости подверглись изменениям вулканическими флюидами, с образованием окварцованных пород вплоть до вторичных кварцитов, зон с белыми кварцевыми песками, ожелезнением, пластов нагнетания глинистого материала, образованием корочек гипса, самородной серы. В бассейн р. Рубасчай отмечаются совместно с вулканическими пеплами травертин и гипс. Зоны с подобными образованиями имеют эпигенетическое соотношение с вмещающими породами. В отличии от ранних исследований пеплов [3, 4, 8], в которым тефра относились к перенесенному материалу с соседних областей, стало ясно, что на отмеченной территории происходили вулканические процессы, следами которых являются пеплы с измененными породами и ассоциирующие с травертином и гипсом.

Таблица 1.

Химический состав вулканических пеплов Дагестана

	Халагор	Халагор	Халагор	Халагор	Эрпели-Оз	Эрпели-Оз	Эрпели-Оз	Буйнакск (Эр Озень)	Буйнакский п	Истисуе	Истисун	Дербенские п	Дербенские п	Дербенские п	Паласыр	Py6ac	Py6ac	Py6ac	Аджиноур	Ортосталь	Дербент
	2	2	<u>х</u>	х	CHB	CHD	ень	-игэн	еревал			IEILJIBI	IEILJIBI	IEILJIBI	5					Пеплы	Южда
Na ₂ O+K ₂ O	3,18	2,3	3,12	3,24	5,89	6,06	5,73	6,76	2,70	7,69	3,92	4,37	4,28	3,5	7,76	2,86	2,83	6,6	4,16	4,49	5,08
Сумма	99,22	99,81	99,32	99,50	99,5	99,68	99,69	99,76	99,79	87,31	99,96	99,32	99,48	99,79	99,86	99,82	99,84	99,83	99,76	100,15	100,2
ппп	13,69	10,36	13,67	13,72	5,58	4,87	6,30	4,52	7,47		8,82	7,96	11,86	13,27	5,66	10,55	11,24	5,71	3,60	3,60	4,52
SiO ₂	0,11	0,05	0,15	0,18	0,19	0,14	0,18	0,10	0,28	6,61	0,34	<0,01	<0,01	0,06	0,18	0,13	0,13	0,28	<0,03	0,38	0,25
P ₂ O ₅	0,85	0,10	0,10	0,13	2,87	0,22	0,16	0,26	0,19	0,34	0,45	0,14	0,20	0,12	0,07	0,10	0,11	0,04	,	, -	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
K ₂ O	0,85	1,06	0,87	0,83	2,87	2,91	2,83	3,04	2,57	5,31	3,28	3,89	2,27	2,21	3,46	1,59	1,59	4,03	2,06	2,16	2,54
Na ₂ O	2,33	1,24	2,25	2,41	3,02	3,15	2,90	3,72	0,13	2,38	0,64	0,48	2,01	1,29	4,30	1,27	1,24	2,57	2,10	2,33	2,54
CaO	1,52	2,76	1,52	1,53	4,48	3,16	5,81	2,93	0,53	2,45	0,32	2,20	10,89	11,95	1,17	2,42	4,56	1,20	1,80	0,79	2,46
MgO	2,59	1,79	2,65	2,54	1,96	2,10	1,02	1,78	0,82	0,90	0,80	3,65	0,96	1,19	0,34	3,06	2,92	0,30	0,40	0,39	1,02
MnO	0,08	0,09	0,082	0,085	0,07	0,08	0,064	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,07	0,07	0,09	0,04	0,05	0,05	0,05	,	,	0,54
FeO	,		,	,	,	,	,	2,24	0,38	0,29	0,32	0,40	0,83	,	0,54	,	,	,	1,04	0,84	0,59
Fe ₂ O ₃ -FeO	2,91	3,86	2,84	2,98	4,24	4,67	3,81	1,41	1,27	1,40	1,30	4,51	2,51	4,01	0,82	2,88	2,75	1,22	,	, , ,	,
Al ₂ O ₃	22,77	23,71	22,55	22,99	13.3	14,34	12,27	14,15	18,85	5,70	24,70	16,80	11,83	11,33	13,85	16,25	16,64	12,04	13,24	12,30	15,2
TiO ₂	0.45	0.60	0.44	0.46	0.73	0.80	0.67	0.75	1.50	0.93	1.70	0.63	0.55	0.54	0.23	0.61	0.57	0.20	&&&	0.26	0.18
SiO ₂	51,92	54,19	52,20	51,65	63,46	63,24	63,68	64,90	65,80	61,00	57,60	58,59	55,50	53,73	69,20	60,91	58,10	72,10	71,60	73,40	72,0
проб	12	10	3/10	3a/10	13	5/10	5a/10	6	11/	3-9/	4-9/	20-8/	21-8/	21-8/a	23-11/	301-9	302-9	9	10	15	120
Номера		350-	143-	143-		143-	143-		22-									310-			

Для изучения магматизма мы приступили к исследованиям химического и минералогического состава пеплов, их геохимических особенностей по элементам-примесям. Отмеченные образования пеплов незначительны по размерам мощностью до 1-1,5 м, протяженностью до 40-50 м. По отмеченным пеплам проведены силикатные анализы (табл. 1).

Выделенные проявления вулканических пеплов можно сгруппировать по площадям, в которых они развиты (табл. 2).

Таблица 2.

NoNo	Солержание эл-тов	SiO ₂	Na ₂ O+K ₂ O	Na ₂ O/ K ₂ O
п/п	Название площади	<u> </u>		
1	Халагорк (Q1)	51,65–54,19	2,30–3,24	1,17-2,90
2	Дербент (Q ₄ +Q ₃)	55,50-58,59	3,50–4,37	0,15-0,89
3	Рубасчай постакчагыл+апшерон	58,10-60,91	2,83–2,86	0,64–0,80
4	Паласырт	69,20–72,10	6,60–7,76	0,64–1,24
5	Истису (Q ₄)	57,60-61,0	3,92–7,6	0,20–0,45
6	Эрпели-Озень (Q ₁)	63,24–64,9	5,73-6,06	1,02-1,08
7	Буйнакский перевал (Q ₄)	65,8	2,7	0,05
8	Юждаг (пост акчагыл+апшерон)	71,6–73,4	4,16-6,25	1,02–1,28

Площади, в которых развиты проявления пеплов

По возрасту пеплы по геологическим данным выделены от пост акчагыл+апшерон до голоценового, по химическому составу пеплы производные от пород андезитового типа (Халагорк) до более кислых с повышенной щелочностью кварцевых трахитов.

Определения проведены в соответствии с Петрографическим кодексом [9]. Наряду с проведением силикатных анализов проведены полные минералогические анализы (табл. 3).

Таблица 3

<u>№№</u> п/п	Название минералогия пара Название площади	Тяжелая фракция	Легкая фракция	Вулканическое стекло	Минеральные сростки
1	Халагорк				
2	Дербент (Q ₄ +Q ₃)	1,02- 1,42	98,58- 98,98	66,16-74,63	Магентит+вулк.стекло – 0,33 Пироксен+вулк.стекло – 0,27
3	Урминское плато	0	100	4,03-41,94 49,32-45,68 с карбонатом	
4	Эрпели-Озень (Q ₁)	4,0	96,0	88,92	Пироксен+магнетит – 0,61 Магентит+вулк.стекло – 0,63

Минеральный состав вулканических пеплов (%)

<u>№№</u> п/п	Название минералогия пара Название площади	Тяжелая фракция	Легкая фракция	Вулканическое стекло	Минеральные сростки
					Пироксен+вулк.стекло – 2.14
5	Истису (Q ₄)	0	100	10,91-12,88	7
6	Буйнакский перевал (Q4)	0	100	15,24	Окремненные породы - 52,47
7	Рубасчай постакча- гыл+апшерон	0,02	99,98- 100	25,19-47,32 Окремненное вулк.стекло 68,62-71,84	Эпидот+цоизит -0,02
8	Паласырт	0	100	68,74	Окремненные породы - 10,08
9	Пеплы Азербайджана, нижний апшерон	0,1-8,4	91,6- 99,9	79,22-94,14	

В пеплах Азербайджана натрий значительно преобладает над калием – что характерно для пеплов верхнего майкопа, меотиса и нижнего валанжина. В меотисе SiO₂ – 66,06–71,00, акчагыле – 56,27-69,58, в апшероне 66,52-67,60 [1].

По приведенным материалам мы видим, что установленные пеплы имеют далеко неоднородный химический состав SiO₂ – 51,65-73,9, сумма щелочей от 2,30 до 7,76%, отношение Na₂O/ K₂O от 0,05 до 2,90. По петрографическому составу изменения происходят от пеплов типа андезитовых пород до кварцевых кератофиров с повышенной щелочностью. Вулканические пеплы Северного Азербайджана отличаются меньшим содержанием SiO₂, повышенным содержанием вулканического стекла, отсутствием сростков минералов, минералов и вулканического стекла. Если говоритьт о перенесенном пепловом материале на территории Юждага, то наиболее вероятен этот перенос пеплов акчагыл-апшеронских отложений Северного Азербайджана. Но сопоставление пеплов Юждага (SiO₂ - 71,6-73,4%; Na₂O+K₂O – 4,16-6,25%) с апшеронскими пеплами Азербайджана (SiO₂ – 66,52-67,60%) показывает, что эти пеплы разные по химическому составу и минералогическим характеристикам. Сами исследователи вулканических пеплов Азербайджана А.Г. Алиев, К.А. Ализаде говорят, что пеплы этой части Азербайджана перенесены с Малого Кавказа с вулканических центров Армении [1.2].

Таким образом, рассмотренный материал позволяет сделать вывод о том, что установленный вулканический пепел в Дагестане произошел за счет процессов местного вулканизма. Проявления вулканического пепла связанные с тектоническими полостями Истисув, Буйнакский перевал, Шура-озень, несомненно местные образования, сюда же можно отнести проявления, тесно ассоциирующие с травертином и гипсом (Рубасчай); пеплы в толщах известняков (Урминское плато), с меньшим обоснованием к местным проявлениям отнесем пеплы Эрпели-Озень, Халагорк. Сомнения остаются для пеплов Дербента и Юждага. Для последних, да и для всех объектов вулканических пеплов Дагестана необходимо дальнейшее исследование в области геологии и особенно геохимии, определении абсолютного возраста. Существование подобного вулканизма, который мы выделяем как криптовулканизм, отмечают и другие исследователи на Дальнем востоке, (в Приморье), на Кавказе, Закаспии, Закарпатском прогибе, в США, Европе [9, 10].

- 1. Алиев А.Г. Петрография третичных отложений Азербайджана. Баку, 1949, 311 с.
- 2. Ализаде К.А.Акчагыльский ярус Азербайджана. Изд-во АН Азербайджанской ССР, Баку, 1954, 344 с.
- 3. Голубятников В.Д. Геология и полезные ископаемые терригенных отложений Дагестана. Госгеолиздат., Л., 1940, М., 202с.
- 4. Горбунова Л.И. Вулканические породы в меловых отложениях Дагестана. // Литология и полезные ископаемые, 1966, № 2, С. 126-130.
- 5. Мацапулин В.У., Юсупов А.Р. Вулканические пеплы в Дагестане экологические предвестники в области геодинамики, геоморфологии и поиска полезных ископаемых // Юг России, экология, развитие, Махачкала, №2, 2007, с. 98-104.
- 6. Мацапулин В.У., Юсупов А.Р., Черкашин В.И. Позднекайнозойский вулканизм северной окраины орогена Восточного Кавказа (Дагестан) // Вестник Дагестанского научного центра РАН. Махачкала 2008, №32. С. 12-20.
- 7. Петрографический кодекс России. Санкт-Петербург, ВСЕГЕИ, 2009, 198 с.
- 8. Ренгартен В.П. Очерк месторождений полезных ископаемых и минеральных источников Южного Дагестана. Изв. Геологического комитета, XLVI, 1927, 152 с.
- Ткачук Л.Г., Кудрин Л.Н., Рипун М.Б. Неогеновые вулканические туфы западных областей УССР. // В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, книга пятая, – Изд-во Львовского ун-та, 1958, С. 80-126.
- 10. Уилкокс Р. Хронология вулканических пеплов. В кн.: Четвертичный период в США. Т. І. – Изд-во «Мир», М., 1968, С. 577-592.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТАХ ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК УДАЧНАЯ И ОБНАЖЕННАЯ КАК ОТРАЖЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МАНТИЙНОЙ ЛИТОСФЕРЫ ПОД СИБИРСКИМ КРАТОНОМ

Калашникова Т.В.

ИГХ СО РАН, г. Иркутск, Россия, E-mail: Kalashnikova@igc.irk.ru

В данной работе рассмотрены результаты изучения микроэлементного состава мантийных ксенолитов из кимберлитовых трубок, находящихся в различных частях Сибирского кратона. Отмечено сходство распределения валового содержания редких элементов для лерцолитов. Доказано присутствие субдукционной компоненты для эклогитов трубки Обнаженная. При изучении состава отдельных минералов было отмечено 2 типа распределения REE – синусоидальное (предположительно связанное с воздействием расплавов) и нормальное (отражающее равновссные процессы в мантийной литосфере). Мантийный метасоматизм под Сибирским кратоном доказывается не только распределением REE, но и присутствием Phl-IIm – содержащих пород, их валовым составом.

THE TRACE ELEMENT DISTRIBUTION IN MANTLE XENOLITHS FROM UDACHNAYA AND OBNAJENNAYA KIMBERLITE PIPES SUCH AS CHARACTERISTIC OF MANTLE LITHOSPHERE BENEATH SIBERIAN CRATON

Kalashnikova T.V.

IGC SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: Kalashnikova@igc.irk.ru

This report considers distribution and content of trace elements in mantle xenoliths from Udachnaya and Obnajennaya kimberlite pipes, locating in different parts of Siberian craton. The bulk analyses demonstrates the similarity for Grt-lherzolites of both pipes. The subduction component shows for Obnajennaya eclogites. Two REE distribution types for minerals are noticed – sinusoidal (related to melt influence) and normal (equilibrium process). The mantle metasomatism is reflected in REE distribution and presence of Phl-IIm – containing rock.

Распределение редких элементов в магматических породах позволяет выявить степень плавления мантийного вещества и первичный состав пород. Первые работы, использующие REE в качестве характеристики источника расплавов и определения степени плавления, появились в 1990-х гг. В 1997 г. Ф.Р. Бойд с соавторами [6] на основании валового химического анализа образцов перидотитов из трубки Удачная одним из первых предположил, что обогащение этих образцов Sr и Nd является свидетельством метасоматизма или неравновесного плавления. Вопросами распределения REE в гранатах из деформированных перидотитов трубки Удачная занималась Л.В. Соловьева [2]. Она выделила 2 типа распределения данных элементов – нормальное и синусоидальное, характерные, соответственно, для крупно-порфировых и мелко-порфировых разновидностей гранатовых лерцолитов. Для крупно-порфировых разностей расплавы были равновесны с гранатом. Распределение для мелко-порфировых разностей расплавов. В результате автор делает вывод о существовании очагов расплавов в литосфере кратона и последующем их просачивании через твердую матрицу с одновременной фракционной кристаллизацией. Д. А. Ионов с соавторами [8] также изучал перидотиты из трубки Удачная, подтвердив роль метасоматизма в образовании деформированных перидотитов. Одни из последних работ по ксенолитам из трубки Удачная были представлены в 2012 г. на 10 IKC [4,5]. А. М. Агашев с соавторами предположил, что клинопироксен из перидотитов и большая часть граната являются поздними метасоматическими образованиями по ультрадеплетированным перидотитам. Клинопироксен имеет единое распределение REE, гранаты с синусоидальным распределением являются ранними метасомати-ческими фазами, нормальное распределение отражает более поздние изменения в составе фракционирующего расплава. Т. А. Алифирова с соавторами выделила положительную аномалию по Еu для некоторых гранатов из перидотитов трубок Удачная (1.2) и Обнаженная (2.1), что предполагает роль субдукционной компоненты в формировании данных пород.

Изучавший эклогиты из трубки Обнаженная Л. Тейлор с соавторами [10] для определения содержания редких элементов в гранатах и клинопироксенах выявил их частичное плавление, перекристаллизацию и вторичное обогащение. Эти эклогиты демонстрировали признаки приповерхностного, корового происхождения, однако вторичное обогащение REE не могло быть просто результатом субдукции океанической коры. В результате данным автором была предложена модель образования TTГ – расплавов и карбонатитов (из океанических осадков с высоким содержанием CO₂) в результате частичного плавления субдуцируемой плиты и их последующего взаимодействия с находящимися выше перидотитами верхней мантии. Таким образом, эклогиты имеют субдукционное происхождение.

В данной работе было проведено сравнение распределения редких элементов в мантийных ксенолитах из двух кимберлитовых трубок, расположенных в различных частях Сибирского кратона.

Трубка Обнаженная располагается в Куойкском поле на северо-востоке Сибирской платформы (Оленекское поднятие). Возраст внедрения кимберлитов данного поля оценивается различными методами в интервале 148-170 млн. лет [1] (нижнеюрский кимберлитовый цикл). В данной трубке не было выявлено алмазов, и потому несомненный генетический интерес представляет ее сравнение с алмазоносной трубкой Удачная. Разрабатываемая трубка Удачная располагается в Далдынском поле (центральная часть Якутской кимберлитовой провинции). Возраст внедрения трубки по перовскитам оценивается примерно в 365 млн. лет [1] (среднепалеозойский кимберлитовый цикл).

Коллекция из трубки Обнаженная представлена 35 образцами (в том числе 7 – шпинелевые гарцбургиты-лерцолиты; 8 – зернистые гранат-шпинелевые лерцолиты; 5 – гранатовые лерцолиты; 5 – оливиновые вебстериты, 8 – гранатовые пироксениты; 2 – Ilm-Phl-содержащие метасоматиты по пироксенитам). Коллекция из трубки Удачная включает 45 образцов (4 – дуниты-гарцбургиты; 18 деформированных гранатовых лерцолитов; 9 – гранатовые зернистые лерцолиты; 8 – шпинель-гранатовые зернистые лерцолиты; 3 – гранатовые пироксениты; 2 – эклогиты; 2 – Phl-содержащие метасоматиты). При сравнении составов ксенолитов обеих трубок в трубке Обнаженная отмечено значительно более высокое содержание безгранатовых перидотитов шпинелевой фации (20% и 11%, соответственно), эклогитов (15% и 3%), гранатовых пироксенитов (20% и 1.2%). В этой трубке также не были обнаружены деформированные перидотиты, которые составляют значительную часть ксенолитов в Удачной (приблизительно 50%) [3].

Содержания редких элементов для валовых проб были получены методом массспектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (LA ICP-MS) на приборе Element-2 в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск). Результаты представлены на рисунке 1. Содержания редких элементов в минералах определялись методом вторично-ионной спектрометрии (SIMS) на микроанализаторе Cameca IMS Ion probe в Институте микроэлектроники РАН (Ярославль). Содержания в гранате и клинопироксене показаны на рис. 2.



Рис. 1. Спайдер-диаграмма нормированных к примитивной мантии (PM) [9] концентраций редких элементов в валовых пробах мантийных ксенолитов. А – трубка Обнаженная, В – трубка Удачная.

Данные по содержанию несовместимых элементов (рис. 1) показывают, что для обеих трубок наиболее деплетированными разновидностями являются шпинелевые лерцолиты. Для трубки Обнаженная содержание редкоземельных элементов для всех разновидностей постепенно уменьшается от La к Lu. Кривые распределения REE на спайдерграммах для большинства изученных ксенолитов независимо от парагенезиса (исключая пироксениты) имеют очень близкую форму, характеризующуюся одним и тем же углом наклона от La до Gd (Dy) с последующим постепенным выполаживанием до Yb. Если это действительно так, то эта особенность может служить аргументом генетической близости разных парагенезисов. Линии лерцолитов по форме кривых в целом подобны и по значениям совпадают с линиями аналогичных образцов из трубки Удачная. Phl-IIm метасоматиты отличаются от других разновидностей ксенолитов самыми высокими концентрациями практически всех несовместимых элементов и ано-

мально высокими – элементов группы HFSE, а также Rb, U, Th. Для трубки Удачная отмечается общее повышение степени фракционирования тяжелых REE.



Рис. 2. Спайдер-диаграмма нормированных по хондриту (С1) [9] концентраций редких элементов в минералах из ксенолитов трубки Обнаженная. А – гранат, В –клинопироксен.

При сравнении с литературными данными по трубке Удачная [2, 4, 6, 8] можно отметить близость распределения REE для гранатов из лерцолитов обеих трубок. Наблюдаются оба типа распределения – нормальное и синусоидальное.



Рис. 3. Диаграмма TiO₂-Zr in Grt по В. Гриффину с соавторами [7] для ксенолитов из трубки Обнаженная.

На классификационной диаграмме TiO₂-Zr in Grt [7] (Рис. 3) выделены поля для первоначальной деплетированной мантии, а также для метасоматоза, выываемого соответственно расплавами (одновременное повышение породообразующих оксидов и редких элементов) и флюидами (преобладание редких элементов). отражающей влияние мантийного метасоматизма. Все образцы находятся в поле деплетированной мантии. Однако Phl-Ilm содержащие образцы также попали в область пересечения данного поля с полем расплавного метасоматизма.

Выводы:

1. Гранатовые и шпинель-гранатовые перидотиты являются наиболее деплетированными разновидностями для обеих сравниваемых трубок и демонстрируют близкие значения. Возможно, они отражают наиболее близкий к первичному состав мантийной литосферы, близкий для северной и южной частей Сибирского кратона.

2. Подтверждается решающая роль мантийного метасоматизма для обеих трубок. Вероятно, он проходил в несколько этапов, что отражается в распределении REE. Один из этапов был существенно К-состава, что подтверждается образованием Ilm-Phl – содержащих.метасоматитов. Подтверждается модель существования расплавов и просачивания их через вышележащие твердые породы ("percolative fractional crystallization") [2].

- 1. Кинни П.Д., Гриффин Б.Дж., Хеамен Л.М., Брахфогель Ф.Ф., Специус З.В. Определение U-Pb возрастов перовскитов из якутских кимберлитов ионно-ионным массспектрометрическим (SHRIMP) методом// Геология и геофизика. 1997. Т. 38. №1. С. 91-99.
- Соловьева Л.В., Лаврентьев Ю.Г., Егоров К.Н. и др. Генетическая связь деформированных перидотитов и мегакристов граната из кимберлитов с астеносферными расплавами// Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 4. С. 281 – 301.
- Уханов А. В, Рябчиков И. Д., Харькив А. Д. Литосферная мантия Якутской кимберлитовой провинции. – М.: Наука, 1988 – 286 с.
- Agashev A.M., Ionov D.A., Pokhilenko N.P., Golovin A.V., Surgutanova E.A., Sharygin I.S. Metasomatism in cratonic mantle root: insight from geochemistry of deformed peridotite xenoliths of Udachnaya pipe// Proceeding of 10IKC (2012, Bangalore, India) – №044 (CD-R disk).
- 5. Alifirova TA, Pokhilenko LN, Malkovets VG and Griffin Wl Petrological inferences for the role of exsolution in upper mantle: evidence from the Yakutian kimberlite xenoliths // Proceeding of 10IKC (2012, Bangalore, India) №048 (CD-R disk).
- Boyd, F.R., Pokhilenko, N.P., Pearson, D.G., Mertzman, S.A., Sobolev, N.V., Finger, L.W. (1997). Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths //Contributions to Mineralogy and Petrology. 1997. V.128. P. 228-246.
- Griffin W.L., Ryan C.G., Kaminsky F.V., O'Reilly S.Y., Natapov, Win T.T., Kinny P. D. The Siberian lithospere traverse: mantle terranes and the assembly of the Siberian craton // Tectonophysics. 1999. V. 310. P. 1-35.
- Ionov D.A., Doucet L. S., Ashchepkov I.V. Composition of the lithospheric mantle in the Siberian Craton: new constraints from fresh peridotites in the Udachnaya-East Kimberlite// Journal of petrology. 2010. V.51. №2. P. 2177-2210.
- McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth// Chemical Geology. 1995. V.120. P. 223-253.
- Taylor, L.A., Snyder, G.A., Keller, R., Remley, D.A., Anand, M., Wiesli, R., Valley, J., Sobolev, N.V. Petrogenesis of group A eclogites and websterites: Evidence from the Obnazhennaya kimberlite, Yakutia// Contrib. Mineral. Petrol. 2003. V. 145. P. 424-443.

ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕДИСТЫХ ПОРОД ЯРЕМЧАНСКОГО ГОРИЗОНТА

Костюк А.В.

ЛНУ, г. Львов, Украина, E-mail: Kostol@email.ua

Работа описывает особенности геохимии медистого орудинения флиша Скибовой зоны Карпат. Главный объект исследования – пестроцветные отложения яремчанского горизонта. Этот горизонт состоит от 3 до 5 ритмов. Породы яремчанского горизонта представлены глинистыми породами, песчаниками и конгломератами.

The article deals with the question of geochemistry of copper deposits in Ukrainian Carpathian Skybova zone. The main object of investigation is variegated – color deposits of Yaremchanska system. This system can be divided into 3 to 5 parts. Some of them are clayey deposits, sandstones and conglomerates.

Проведенные минералого-петрографических исследования свидетельствуют о том, что количество рудных сульфидов в породах закономерно возрастает от алевропелитовых из глинисто – карбонатным цементом до разнозернистых алевритистих с гравием полимиктовых (грауваки – аркозо – грауваки) песчаников с глинисто – кремнистым цементом. Это можно объяснить тем, что диагенетическое формирование сульфидов происходило путем перемещения медистых растворов с мелко обломочных пород до крупнообломочных в результате их уплотнения и литификации. Полученные данные согласуется с изучением медистых образований Южного Казахстана а также Восточной Сибири [1 с.333, 2 с.65]. Петрографические исследования подтверждают, что медистые породы имеют карбонатный, глинисто – карбонатный, глинисто – кремнистый, слюдистый – кремнистый, и кремнисто – глинистый цементы. Проведенные спектральные анализы позволяют сделать следующий вывод: среднее содержание меди в алевро – пелитовых – 0,005%, соответственно в известняках – 0,0096%, алевролиты – 0,0098%, в песчаниках – 0,014%, и гравелиты – 0,025%.

Полученные данные указывают во – первых на то, что содержание меди возрастает от алевропелитов к гравелитам. Во-вторых, количество медистого накопления зависит от гранулометрической сортированости породы. Нами проведено изучение пород из близко расположенных участков медистой минерализации (~ 30 км), а также проведено сравнение однотипных пород с участков, расположенных друг от друга на больших расстояниях (~150 км). Сравнивая близко расположенные друг от друга участки медистых минерализации отметим, что гранулометрически хуже сортированные породы содержат большее количество меди. Для примера рассмотрим участки с. Долгое и г. Рыбница. Напомним, что нижняя часть разрезов составлена алевролитами и алевро – песчаниками стрыйской свиты, далее разрез дополняется плохосортованимы песчаниками и гравелитами яремчанского горизонта. Отметим, что гравелиты в верхней части разреза участка с. Долгое имеют значительно большие обломки (3-5 мм в сечении) чем гравелиты участка г. Рыбница (1-2 мм в сечении). Соответственно, содержание меди в этих гравелитах участка с.Долгое составляет 0,07%, а в гравелиты участка г. Рыбница – 0,003%. Сравнивая однотипные разрезы с участков, которые находятся друг от друга на больших расстояниях, здесь тоже можно увидеть аналогичную закономерность. Для

примера возьмем два участка медистых минерализации с отдаленных участков медистых минерализации Скибових зоны Украинских Карпат: Прут и Подбуж-яремчанський. Участок Прут в нижней части разреза представлен алевролитами, которые вверх по разрезу меняются известняками и наконец песчаниками. В области Подбуж-яремчанський нижняя часть сложена песчаниками, которые вверх по разрезу изменяются известняками, выше по разрезу песчаниками и наконец известняками. На участке Прута известнякаки имеют больший размер обломков (2-4 мм в сечении) чем известняки на участке Подбуж-яремчанський (1-2 мм в сечении). Соответственно, известняки с участка Прут содержат 0,06% меди а известняки участка Подбуж – 0,002%. Полученные результаты гранулометрического анализа шлихов донных осадков свидетельствуют о зависимости содержания меди от коэффициента сортировки.

В-третьих, породы, в которых среднее содержание меди выше Кларка, суммарное количество изоморфных элементов по содержанию уступает меди. Это можно проиллюстрировать с помощью нескольких примеров. Сравнивая взаимоотношения среднего содержания изоморфных элементов – примесей меди в породах яремчанского горизонта отметим, что в алевролитах содержание меди, в общем, не достигает кларковых значений, хотя на участках Подбуж-яремчанський и г. Рыбница в мелкозернистых песчаниках среднее количество меди выше кларка. В алевролитах на участках р Женец и Прут, среднее содержание никеля и цинка, а на участках с. Долгое и г. Рыбница – среднее содержание цинка преобладает над содержанием меди. Хотя в алевролитах, свинца, кобальта и серебра есть меди меньше. В мелкозернистых и среднезернистых песчаниках на участках р Женец, Прут, с. Долгое и г. Рыбница, где среднее содержание меди имеет нижчекларковые значение, среди изоморфных элементов – примесей преобладает цинк, у которого больше меди, иногда в несколько раз. Отметим что в этом случае, свинца кобальта никеля и серебра, есть меньше чем меди. В мелкозернистых и среднезернистых песчаниках участков г. Рыбница, и Подбуж – яремчанський где среднее содержание меди в 7-8 раз выше, чем кларк, содержание всех элементов – примесей есть ниже меди. В-четвертых, количество меди в породах зависит от количества органического углерода. Проведенное нами изучение пород на содержание органического углерода (Сорг) подтвердило то, что породы содержащие повышенное количество меди (десятые процента) в среднем концентрируют 5,36–5,40 мг / л органического углерода. Породы, содержащие 3,65 мг / л и меньше органического углерода остаются безрудным и не достигают часто кларковых значений.

- 1. Захаров Д.В. Геохимия осадочных пород и руд // Науки о земле. Тез. докл. М.: Наука, 1968. 345 с.
- 2. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процесов. М.: Недра, 1968. 330 с.

ГЕОХИМИЯ ГРАНИТОИДНОГО МАГМАТИЗМА КОЛЫВАНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Круглова А. А.¹, Вовшин Ю.Е.²

¹ФГУП «ВСЕГЕИ», г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: *Anna_Kruglova@vsegei.ru*, ²ФГУП «ВСЕГЕИ», г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: *Yuriy Vovshin@vsegei.ru*

В районе Колыванского рудного поля проявлен гранитоидный магматизм палеозойского (D_3) и мезозойского ($P_2 - T_1$) возраста. Колыванское рудное поле сложено гранодиоритами, дайками диорит-порфиритов и гранит-порфиров устьбеловского комплекса, биотитовыми, двуслюдяными и аплитовидными гранитами боровлянского комплекса, грубозернистыми порфировидными гранитами синюшинского комплекса. По результатам обработки геохимических данных, гранитоиды рудного поля имеют Bi-Mo-W (Колыванский массив) и редкометальнолитофильную (Синюшинский массив) геохимическую специализацию.

GEOCHEMISTRY OF THE GRANITOID MAGMATIZM OF KOLIVANSKIY ORE FIELD

Kruglova A. A.,¹ Vovshin Y. E.²

¹VSEGEI, Saint Petersburg, Russia, E-mail: *Anna_Kruglova@vsegei.ru_* ²VSEGEI, Saint Petersburg, Russia, E-mail: *Yuriy Vovshin@vsegei.ru*

The granitoid magmatism dated at paleosoic (D_3) and mesozoic (P_2-T_1) occurs in the area of Kolivanskiy ore field. The Kolivanskiy ore field consists of rocks of ust-belovskiy igneous complex (granodiorites and dykes of diorite-porphirite and granit-porphyre), borovlynsky igneous complex (biotite granites, binary granites and aplite-granites) and sinjushinsky igneous complex (coarse porphyritic granites). In response to geochemistry datum the granitoids of the ore field have Bi-Mo-W (Kolivanskiy massif) and rare metals and lithophile (Sinjushinskiy massif) geochemical specialization.

Колыванское Bi-Cu-Mo-W месторождение находится в Горном Алтае, металлогенический профиль которого определяют вольфрам и молибден [7].

Месторождение было известно, начиная с конца XVIII века, как меднорудное. Его разработка началась в 1725 году, когда на территории села Колывань стал действовать Колыванский горный рудоперерабатывающий завод «устрояемой господином Демидовом», и продолжалось вплоть до 1824 года. Количество добытой медной руды в последние периоды составило 331,8 т, из которой было выплавлено 13,85 т меди [8]

В 1788 году, И.М. Ренованц, в то время управляющий Колыванско-Вознесенскими горными заводами на Алтае, обнаружил в кварцевых жилах вольфрамит. Данная находка послужила основанием для постановки ревизионных работ на месторождении с целью выяснения возможности использования руд Колыванского месторождения как источника вольфрамового сырья. Однако, разведочные работы на вольфрам проходили в период 30–60-х гг. ХХ века. При этом было пройдено большое количество горных выработок (горно-проходческие работы) и скважин колонкового бурения.

Колыванское рудное поле сложено песчано-сланцевыми породами суеткинской свиты верхнего кембрия – нижнего ордовика и разновозрастными гранитоидами. Руды месторождения комплексные. Для них характерно комплексное оруденение, представ-

ленное сульфидной и молибден-вольфрамовой минерализацией. Месторождение относится к пневматолито-гидратермально-плутогенному типу кварцевожильной формации.

Главный рудный минерал – вольфрамит. Так же присутствуют молибденит, пирит, халькопирит, шеелит, висмутин. Главные элементы: W, Cu, Bi; второстепенные: Mo, Be, As, Zn, Rb, Cs, U и др. Среднее содержание WO₃-0,68%, Cu-1,4%, Bi-0,15%. Предполагается, что эндогенное рудообразование на месторождении протекало в три стадии. В первую стадию привносились железо и вольфрам, во вторую — мышьяк, в третью — молибден, вольфрам, висмут, железо, цинк и медь, что привело к образованию промышленных рудных тел [8].

Оруденение на Колыванском месторождении приурочено к аплитовидным гранитам Колыванской апофизы массива г. Очаровательной (боровлянский комплекс), расположенной в южной части Колыванского массива гранодиоритов усть-беловского комплекса). На юге эти массивы срезаются более молодыми порфировидными гранитами Синюшинского плутона (синюшинский комплекс) [5] (рис. 1).

Возраст формирования массива г. Очаровательной и Колыванской апофизы позднедевонский и датируется 360±5 млн лет (Rb-Sr). Возраст Синюшинского массива – верхнепермский-раннетриасовый и датируется Rb-Sr методом в 251±5 млн лет и 243 млн лет (U-Pb методом по навеске циркона)[5].

Проблемы формирования гранитоидов района Колыванского месторождения рассмотрены в ряде работ [1, 2, 4, 6]. Колыванский и Синюшинский массивы, а так же массив г. Очаровательной с Колыванской апофизой вначале относили к единому Колыванскому IV-фазному массиву змеиногорского комлекса (C₃) [6].

Одни исследователи считают аплитовидные граниты Колыванской апофизы дериватами заключительной стадии формирования Синюшинского массива [8], другие – первой фазой Колыванского массива [6], третьи – самостоятельным магматическим комплексом [5]. По данным В. В. Потапьева и Г. Н. Аношина [1, 2, 6], в районе Колыванского рудника подземным картированием было установлено, что апофиза порфировидных гранитов синюшинского комплекса прорывает кварцево-рудную Мо-W жилу и вмещающие ее аплитовидные граниты боровлянского комплекса. По мнению Б.А. Блюмана [4], порфировидные граниты Синюшинского массива содержат ксенолиты околорудно-изменённых и оруденелых аплитовидных гранитов Колыванской апофизы, при этом сами не затронуты гидротермально-метасоматическими изменениями.

Колыванский массив в рудном поле месторождения сложен преобладающими тоналитами и гранодиоритами, минеральный состав которых (%): Pl¹₄₀₋₄₅ 50–55, Q 20–25, Or 10–15, Amf 5–10, Bt 3–5. Дайки в рудном поле представлены диорит-порфиритами и гранит-порфирами.

Дайки диорит-порфиритов сложены (%): Pl_{50} 55, Q 20, Amf 15, Bt 5, Mgt 5, единичные зерна Ap и II. Дайки гранит-порфиров сложены (%): Q 30–35, Pl_{10-15} 25–30, Or 25– 30, Bt 3–7, с единичными зернами апатита и магнетита. Линейное тело Колыванской апофизы гранитоидов боровлянского комплекса сложено биотитовыми, двуслюдяными и аплитовидными гранитами. Они содержат (%): Q 30–40, Mi 30–40, Pl_{20-27} 25–30, Bt 3– 10, Mus 0–5. В северной части Синюшинского массива преобладают розовато-серые

¹ Pl –плагиоклаз, Mi – микроклин, Q – кварц, Or – ортоклаз, Amf – амфибол, Bt – биотит, Mus – мусковит, Mgt – магнетит



порфировидные грубозернистые граниты, сложенные (%): Pl₂₀₋₂₅ 30–35, Mi 30–35, Q 25–30, Bt 5–10 (иногда Amf до 5%) с единичными зёрнами апатита и магнетита.

Рис. 1. Схематическая геологическая карта района Колыванского месторождения [6].

Условные обозначения: 1 – четвертичные лимноаллювиальные отложения; синюшинский комплекс: 2 – дайки алитовидных гранитов, диорит-порфиров. Синюшинский массив: 3 – биотитовые и двуслюдяные граниты. 4 – порфировидные биотитовые граниты; 5 – бухтарминская свита. Алевролиты, глинистые сланцы, известняки; боровлянский комплекс (массив г. Очаровательнойс Колыванской апофизой): 6 – лейкограниты биотитовые, часто порфировидные; усть-беловский комплекс: 7 – дайки долеритов, диорит-порфиритов, гранодиорит-порфиров.: 8 – граниты биотитовые мелкозернистые. 9 – кварцевые диориты. 10 – гранодиориты биотит-роговообманковые. 11 – кварцевые диориты (Колыванский массив); Еловский комплекс: 12 – андезиты, андезит-базальты; 13 – полатинская свита: известняки; 14 – чинетинская свита: аргиллиты, алевролиты, глинистые сланцы; 15 – суеткинская свита: пестроцветные песчаники, алевролиты, сланцы; 16 – роговики; 17 – разломы; 18 –Колыванское месторождение.

Для уточнения геохимических характеристик гранитоидов района Колыванского месторождения нами были изучены гранодиориты, диорит-порфириты и гранитпорфиры Колыванского массива, лейкограниты и аляскитовые граниты Колыванской апофизы, а также гранитоиды северной части Синюшинского плутона. По результатам исследований установлено, что гранодиориты Колыванского массива умеренно-щелочные метаглинозёмистые и плюмазитовые (ASI¹=0,6-1,2) с низким содержанием редких земель ($\sum REE_{cp}$ =89 г/т). Для пород характерно: повышенные концентрации V, Bi, Ba, пониженные – Cr, Ni, Pb, Be, Ag, As, близкие к кларкам значения Zn, Mo, W, Y²; незначительные отрицательные Eu-аномалии (Eu/Eu*=0,85) и преобладание лёгких лантаноидов над тяжёлыми ((La/Yb)_N=5,8).

Гранит-порфириты из даек, залегающих в Колыванском массиве, умереннощелочные плюмазитовые (ASI=1,1) и содержат немного повышенные концентрации редких земель относительно гранодиоритов ($\sum REE_{cp}=111,9$ г/т). Для пород наблюдается обратная геохимическая направленность, выражающаяся в пониженных концентрациях V, Cu, Zn, Ba, Ta, Be, W и повышенных Rb, Th, Y, Hf, U, Bi. Породы имеют отчётливую отрицательную Eu-аномалию (Eu/Eu*=0,13) с преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми РЗЭ ((La/Yb)_N =4, 36).

Аплитовидные граниты Колыванской апофизы высококалиевые щелочные плюмазитовые (ASI=1,1-1,2) с низким содержанием редких земель (∑REE_{cp}=82 г/т), отношение (La/Yb)_N.=6. Наблюдается отрицательная Еu-аномалия (Eu/Eu*=0,3). По нашим результатам, большая часть элементов-примесей в них содержится в количествах, близких к кларкам – Mo, W, Y, Be, U и пониженных – V, Cr, Cu, Zn, Ba, Th, Ag.

Порфировидные граниты Синюшинского массива плюмазитовые (ASI=1,1) известково-щелочной серии. Породы отличаются высокими содержаниями редких земель ($\sum REE_{cp}=182,9$ г/т) и небольшой отрицательной Eu-аномалией (Eu/Eu*=0,45). Отличаются повышенными содержаниями V, Cr, Pb, Rb, Sr, Nb, Cs, Th, U, Ta, Mo, Li, Bi и низкими – Ni, Co, Cu, Zn, W. Отношение (La/Yb)_N =7, 86.

Анализ распределения редких земель по отношению к хондриту показал, что для всех типов пород характерно незначительное обеднение тяжёлыми РЗЭ по отношению к лёгким РЗЭ.

Содержания микроэлементов, нормализованные к примитивной мантии, для всех типов пород характеризуются высокими концентрациями крупноионных литофилов (Pb, K, U) и пониженными содержаниями высокозарядных элементов Ti, Zr, Hf, Nb.

На дискриминационных диаграммах Дж. Пирса (Nb-Y,Ta-Yb) и Харриса (Rb-Hf-Ta), составы гранитоидов синюшинского и боровлянского комплексов идентифицируются как синколлизионные и внутриплитные граниты, а гранодиориты устьбеловского, как гранитоиды зон субдукции.

На основании полученных данных можно сделать предварительные выводы: гранодиориты Колыванского имеют Bi-Mo-W специализацию; гранит-порфириты из даек, прорывающих гранодиориты Колыванского массива, по геохимии редких земель схожи с гранитоидами Колыванской апофизы; для порфировидных гранитов Синюшинского массива наблюдается редкометально-литофильная геохимическая специализация, что согласуется с предшествующими исследованиями [5].

Интересно, что рудовмещающие аплитовидные граниты Колыванской апофизы, с которыми ассоциируется Cu-Mo-W минерализация, не показали какую-нибудь чётко

¹ ASI= Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O), в молекулярных количествах

² По отношению к среднему содержанию элементов в земной коре, по А. П. Виноградову, 1962 [4].

выраженную геохимическую специализацию. Концентрации рудных элементов в аплитовидных гранитах близки к кларковым содержаниям в земной коре.

В дальнейшем планируется провести изотопное и радиологическое изучение возраста гранитоидов Колыванского рудного поля.

- 1. Аношин Г.Н., Потапьев В.В. Щелочи и элементы-минерализаторы (В, F) в гранитах Колыванского массива // Геология и геофизика. АН СССР. 1965. N 7.
- Аношин Г.Н., Потапьев В.В. Золото в гранитах Колыванского (Алтай) и Хангилай-Шилинского (Забайкалье) массивов (по данным радиоактивационного анализа) // Геохимия. 1966. N 9. C. 1070-1075.
- 3. Войткевич А.Г., Мирошников А.Е., Поваренных А. С. и др. Краткий геохимический справочник. М. Недра. 1977.
- 4. Блюман Б.А., Трофимов В. А. Редкометальные граниты Горного Алтая // Региональные схемы АССО. ВСЕГЕИ. Невская серия. 1978. Т. 270
- 5. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200 000. Серия Алтайская. Лист М-44-XI. Объяснительная записка / ред. Мурзин О.В. СПб, 2001.
- 6. Потапьев В.В. Граниты Колыванского массива и связанное с ним оруденение // Геология и геохимия рудных месторождений Сибири. Новосибирск. Наука. 1965.
- 7. Сотников В.И., Никитина Е.И. Молибо-редкометально-вольфрамовая (грейзеновая) формация Горного Алтая. Новосибирск. Наука. 1971.
- 8. Чекалин В.М. Колыванское месторождение висмут-медно-вольфрамовых руд в Горном Алтае // Руды и металлы. 1999. N 4.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ В ИЗУЧЕНИИ МИНЕРАЛОГИИ ОБРАЗЦОВ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД КОСТОМУКШСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИЗ КОЛЛЕКЦИИ МУЗЕЯ ГЕОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ ИГ КАРНЦ РАН, ПЕТРОЗАВОДСК

Ларькина Н.Ю.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия, E-mail: larkina@igkrc.ru

Проведено микрозондовое исследование коллекции музейных образцов железных руд, которое позволило классифицировать их и выделить 2 минеральных типа – щелочно-амфибол-магнетитовых и грюнерит-магнетитовых кварцитов, уточнить химический состав образцов и определить условия их кристаллизации и условия поздней метаморфической и метасоматической проработки.

Применение рентгеноспектрального микроанализа в минералогии дает возможность получения точных данных о химическом составе мелких зерен минералов. А это, в свою очередь, гарантирует химическую гомогенность выбранных для анализа объектов. Локальность микроанализа позволяет исключить искажение результатов за счет посторонних микровключений и детально изучить микронеоднородность химического состава минеральных фаз и монокристаллов.

С применением рентгеноспектрального микроанализа в минералогии стало возможным решить такие задачи, как: определение и уточнение химического состава минералов (в первую очередь в микровключениях), изучение микросрастаний минералов, стехиометричности и нестехиометричности состава минералов, исследование изоморфизма, внутренней химической неоднородности монокристаллов и др. [1].

В Карелии с 1979 г. разрабатываются магнетитовые кварциты Костомукшского железорудного месторождения, и с 2006 г. в эксплуатацию введено Корпангское. Оба месторождения относятся к Костомукшскому железорудному району, который содержит более 97 % всех подсчитанных запасов железистых кварцитов Карелии [3].

Костомукшское железорудное месторождение расположено в центральной части Костомукшского синклинория и представлено узкой, резко асимметричной по мощности крыльев синклинальной складкой [2]. Месторождение приурочено к горизонтам железистых кварцитов, участвующих в строении костомукшской свиты риодацитжелезисто-кварцитовой формации верхнего лопия (мезоархейского возраста) [3]. Оно состоит из двух рудных залежей: 1 – «Основной» (70 % запасов железных руд месторождения) и 2 – залежи «Переслаивания». Основная залежь расположена в западном крыле синклинальной складки, в ее лежачем боку и состоит из трех крутопадающих пластообразных рудных тел железистых кварцитов. Залежь «Переслаивания» распологается в 100-600 м восточнее Основной рудной залежи и представлена ритмичным чередованием многочисленных пластов железистых кварцитов и разделяющих их безрудных или слаборудных слюдистых сланцев. Месторождение также условно разделяют от на Северный, Центральный и Южный участки. Рудная зона прослежена на 16 км.

Главным рудным минералом на месторождении является магнетит. По содержанию железа руды неоднородны. Среднее содержание Fe_{магн.} в рудах «Основной» залежи – 27,15%, в залежи «Переслаивания» – 23,48%. Среднее содержание Fe_{общ.} – 32,2%, Fe_{магн.} – 26,45%, S – 0,21%, P – 0,07%. Прогнозные ресурсы железных руд Костомукш-

ского месторождения по категории P_1 составляют 300 млн т, по категории $B+C_1 - 966,90$ млн т, по категории $C_2 - 115,87$ млн т [3].

На Костомукшском месторождении выделяются различные типы руд по генезису, минеральному составу и морфологическим типам (табл. 1). Текстуры и структуры руд: полосчатые, слоистые, сложнодеформированные, массивные (не полосчатые).

Таблица 1

Генетические типы (форма- ции)	Гене- зис	Рудоносные породы	Минералогические типы	Морфология руд
Дацит- риолитовая железисто- кремнистая формация	мфиболитовая	Магнетитовые кварциты	грюнеритсодержащие биотитсодержащие актинолитсодержащие	Слоистая текстура с послойной сменой минерального состава и обязательным наличием кварце- вых прослоев мощностью до 1 см Отсутствие кварцевых прослоев
	енный, а фация	Магнетитовые сланцы	биотитсодержащие	Неотчетливая слоистость обу- словлена наличием тонких био- титовых слойков
Терригенная (флишевая) железисто- кремнистая формация	Метаморфог	Магнетитовые кварциты	грюнерит (биотит)- магнетитовые биотит-магнетитовые рибекит-магнетитовые	Тонкослоистые, реже неполос- чатые. Размер зерен магнетита и породообразующих минералов меняется в различных прослоях

Типы руд Костомукшского месторождения, по [2]

В основной рудной залежи, как и в отдельных пластах, описанные выше типы железисто-кремнистых пород в приведенной последовательности сменяют друг друга, образуя асимметричное строение рудных пластов.

Таблица 2

Тип руд	Минеральный состав руд				
Щелочно-амфибол-магнетитовые	Магнетит 40-60 %,				
кварциты (наиболее легко обога-	кварц 30-50%,				
тимы)	щелочных амфибол <10%				
	Биотит <15%				
Биотит-магнетитовые кварциты	Магнетит 30-50%				
	карбонат – встречается редко до 30 %				
	Кварц 30-50 %				
	Магнетит 20-35 %				
Грюнерит-роговоооманковые и	Пирротин (акцессорный)				
прюнерит-магнетитовые кварциты	Апатит (акцессорный, повышенное количество по сравнению с				
	двумя первыми типами)				

Минеральный состав руд, по [3].

Среднее содержание магнетитового железа снижается от первого типа руд к третьему. В Основной рудной залежи преобладает первый тип руд, в залежи Переслаивания – второй и третий типы. К вредным примесям относят сульфиды железа (пирит, пирротин и др.) и акцессорные фосфаты (апатит, монацит и др.).
Проводилось микрозондовое исследование (табл. 3) коллекций музейных образцов минеральных типов (щелочно-амфибол-магнетитовых И грюнеритруд 2-x кварцитов). Рудная ассоциация полосчатых шелочно-амфиболмагнетитовых магнетитовых кварцитов включает магнетит двух генераций тонкозернистый (1-ая генерация) и мелкозернистый октаэдрического габитуса (2-ая генерация). Тонкозернистый магнетит-1 содержит примеси Са до 0,94 % и Мn до 3,33 %, Тi до 1,28 %. Он ассоциирует преимущественно с тонкозернистым кварцем и небольшим количеством тонкозернистого рибекита. Мелкозернистый магнетит-2 имеет стандартный состав, он встречается с рибекитом, кварцем и микроклином (содержит примесь Fe до 0,49-1,34%), реже биотитом. Состав рибекита $Na_2(Fe,Mg)_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ характеризуется повышенным содержанием Mg от 3,69 до 8,85 % и незначительно Ca до 0,65 % (рис. 1), его можно отнести к магнезиорибекиту. Акцессорные минералы представлены апатитом, монацитом (Ce-La-Nd-содержащего), реже в них встречается вторичный барит: S_{cn} 14,65 %, Sr от 0,4 до 7,51 % (баритоцелестин ?). В деформированных рибекитовых железистых кварцитах, иногда с секущими прожилками, обнаружен эгирин (NaFe[Si₂O₆]). Его состав: Na от 9,23 до 10,46 %, Fe от 21,91 % до 24,13 %, примеси Mg до 0,96 %, Al -0,34 % и Са – 0,32 %.

Изученный минеральный состав руд позволяет сделать вывод о том, что метаморфизм происходил в условиях привноса Na^+ (или повышенного химического потенциала µ Na_2O) и меньшего количества K^+ , в связи с чем образовались щелочной амфибол и в меньшем количестве калиевый полевой шпат, в последующих метасоматических процессах при возрастании щелочности появляется эгирин. При метаморфизме осадков, богатых железом, магнетит укрупняется и очищается от примесей.

Руды сложены переслаивающимися прослоями мощностью от 1-2 до 10-20 мм – рудными (кварц-рибекит-магнетитовыми с магнетитом второй генерации) и нерудными (магнетит-кварцевыми с магнетитом первой генерации). Они секутся поздними эгиринкарбонатными пирит-содержащими прожилками.



Рис. 1. Диаграмма Fe-Na-Mg: амфиболы (изоморфный ряд рибекит-магнезиорибекитглаукофан) и эгирин.

Рис. 2. Диаграмма Ca-Mg-Fe: амфиболы

Грюнерит-магнетитовые кварциты мелкозернистые, полосчатые, содержат магнетит двух генерации. Магнетит имеет более крупный размер зерен идиоморфной формы, состав стандартный. Из породообразующих минералов в рудах встречаются кварц,

грюнерит, реже актинолит, биотит, калишпат, карбонаты (Mg до 4,84 %). Грюнерит Fe₇Si₈O₂₂(OH)₂ имеет состав: Fe – 27,36-38,44%, Mg – 2,8-4,84%, примеси Ca до 0,31% и в ассоциации с актинолитом Al – 3,05%. Актинолит (Ca₂(Mg, Fe)₅Si₈O₂₂(OH)₂) содержит Mg до 9,29%, Fe – 12,55% и Al до 0,96% (рис. 2). Акцессории представлены апатитом, монацитом, торитом с примесью Y до 4,32%, пиритом, пирротином и галенитом. Руды иногда секутся поздними кварцевыми жилами, содержащими сульфиды и арсениды.

Таблица 3

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	10.46	5.31	4.56	5.12	0	0.4
Mg	4.51	2.81	3.29	4.28	0	0	8.8	9.29	0	5.57	8.12	6.98	0	0
Al	0	0	0	3.05	9.85	10.14	0.96	0	0.34	0	0.44	0.45	9.44	9.62
Si	24.96	22.26	22.57	15.04	29.98	29.62	25.92	26	24.45	25.86	26.27	26.48	29.78	29.89
K	0	0	0	0	13.82	14.51	0	0	0	0.26	0.28	0	14.26	13.82
Ca	0	0.31	0	0	0	0	9.08	8.96	0.32	0.43	2.2	0.42	0	0
Fe	27.36	33.08	32.35	38.44	0.43	0	10.8	11.49	22.74	19.15	13.95	16.39	0.88	0.49
0	43.16	41.55	41.79	39.19	45.93	45.73	44.44	44.25	41.69	43.43	44.18	44.16	45.63	45.78
Сумма	99.99	100.01	100	100	100.01	100	100	99.99	100	100.01	100	100	99.99	100
№ обр.	kost-1	2805	649-87	M-139	M-139	M-139	M-139	M-139	1347	1347	M-22	638-5	M-22	M-22

Состав породообразующих минералов	грюнерит-магнетитовых
и щелочно-амфибол-магнетит	говых кварцитов

Примечание. 1–8 – грюнерит-магнетитовые кварциты: 1–3 – грюнерит, 4 – грюнерит в ассоциации с актинолитом, 5–6 – микроклин, 7–8 – актинолит; 9–14 – щелочно–амфибол–магнетитовые кварциты: 9 – эгирин, 10–12 – магнезиорибекит, 13–14 – микроклин.

Результаты микрозондового анализа позволили уточнить химический состав железных руд Костомукшского месторождения и определить условия их кристаллизации и условия поздней метаморфической и метасоматической проработки.

- 1. Бородаев Ю.С., Еремин Н.И., Мельников Ф.П., Старостин В.И. Лабораторные методы исследования минералов, руд и пород. М.: Изд-во Московского университета, 1988. 296 с.
- 2. Горьковец В.Я., Раевская М.Б. Железные руд Карелии (железисто-кремнистые формации) // Петрозаводск, 1986. 56 с.
- 3. Минерально-сырьевая база Карелии. Т. 1. Михайлов В.П. и др. //Петрозаводск, 2005. 280 с.
- 4. Mineralogy database (http://www.webmineral.com/)

ГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЕВРАЗИЙСКОЙ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ОКРАИНЫ

Петрова В.И., Батова Г.И., Литвиненко И.В.

ФГУП «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга», г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: *ivanlitvinenko@mail.ru*

Глубоководная часть СЛО, как конечный бассейн седиментации, содержит в своих отложениях стратифицированную последовательность вариаций потоков осадочного вещества, обусловленных, в частности, позднекайнозойскими климатическими изменениями. С другой стороны, СЛО является ключевым регионом для понимания путей формирования глобальной климатической системы и возможных ее изменений в ближайшем будущем. Необходимым звеном исследований в данном направлении является изучение рассеянного органического вещества (РОВ) пород рыхлого чехла и его компонентов (Сорг, ГК, БитА) маркирующих потоки морского, определяемого биопродуктивностью, и терригенного осадочного материала и, как следствие, отражающих смену условий осадконакопления. В качестве специфических молекулярных маркеров могут выступать алифатические углеводороды алканового ряда, для состава которых в терригенном РОВ характерно преобладание высокомолекулярных (long-chain) С27-С31, а для гидробионтного РОВ – низкомолекулярных (short-chain) С₁₇-С₁₉ соединений. Глубину преобразования РОВ отражает соотношение четных и нечетных гомологов в составе н-алканов, так называемый индекс нечетности (ОЕР), составляющий для нативного ОВ величины 3-5, а для преобразованного около 1.

Объектом данного исследования являлись осадочные отложения, отобранные на меридиональном профиле вдоль поднятия Менделеева от континентального склона до 82° с. ш. В качестве объекта сопоставления привлечены образцы, отобранные на профиле: северная часть шельфа моря Лаптевых – котловина Амундсена – центральная часть СЛО.

GEOCHEMISTRY OF BOTTOM SEDIMENTS OF THE EUROASIAN CONTINENTAL MARGIN

Petrova V.I., Batova G.I., Litvinenko I.V.

VNIIOkeangeologia named after I.S. Gramberg, Saint Petersburg, Russia, E-mail: ivanlitvinenko@mail.ru

Deep-water part of Arctic Ocean as the final pool of sedimentation, contains the stratified sequence of variations of streams of sedimentary substance caused, in particular, by late Cenozoic climatic changes. On the other hand, Arctic Ocean is the key region for understanding of ways of formation of global climatic system and its possible changes in the near future. Necessary link of researches in this direction is studying of dissolved organic matter (DOM) of sediments and its components (Corg, HA, BitA) marking streams of marine, defined by a bioproductivity, and a terrigenous sedimentary material and, as a result, conditions of sedimentation.

Object of this research were bottom sediments which have been sampled on a meridional profile along the Mendeleev Rise from a continental slope up to 82 °C. As object of comparison the samples which have been selected on a profile are attracted: northern part of a shelf of the Laptev Sea – Amundsen Basin – the central part of Arctic Ocean.

Глубоководная часть СЛО, как конечный бассейн седиментации, содержит в своих отложениях стратифицированную последовательность вариаций потоков осадочного вещества, обусловленных, в частности, позднекайнозойскими климатическими изменениями [3; 12; 19]. С другой стороны, СЛО является ключевым регионом для понимания путей формирования глобальной климатической системы и возможных ее изменений в ближайшем будущем. Необходимым звеном исследований в данном направлении является изучение рассеянного органического вещества (РОВ) пород рыхлого чехла и его компонентов (Сорг, ГК, БитА) маркирующих потоки морского, определяемого биопродуктивностью, и терригенного осадочного материала и, как следствие, отражающих смену условий осадконакопления [5; 6; 7; 18]. В качестве специфических молекулярных маркеров могут выступать алифатические углеводороды алканового ряда, для состава которых в терригенном РОВ характерно преобладание высокомолекулярных (long-chain) C_{27} - C_{31} , а для гидробионтного РОВ – низкомолекулярных (short-chain) C_{17} - C_{19} соединений. Глубину преобразования РОВ отражает соотношение четных и нечетных гомологов в составе н-алканов, так называемый индекс нечетности (OEP), составляющий для нативного OB величины 3-5, а для преобразованного около 1 [8; 10; 19; 20].

Объектом данного исследования являлись осадочные отложения, отобранные на меридиональном профиле вдоль поднятия Менделеева от континентального склона до 82° с. ш. (профиль 1). В качестве объекта сопоставления привлечены образцы, отобранные на профиле: северная часть шельфа моря Лаптевых – котловина Амундсена – центральная часть СЛО (профиль 2).

Материалы и методы.

Образцы донных отложений (НИС «Академик Федоров», 2005 г.) отбирали из ударных трубок с пластиковыми вкладышами в стерильную тару и сохраняли при –18°С.

Аналитическая процедура изучения органического вещества (OB) включала: определение элементного (Сорг, Скарб, Nopr) состава, экстракцию битумоидов, определение их группового состава, хроматографическое фракционирование битумоидов с выделением суммы УВ, ГХ-МС анализ н-алканов, цикланов и ПАУ.

Определение содержания в осадках органического (Сорг) и карбонатного (Скарб) углерода проводили методом химического сжигания по Кнопу. Анализ фракций УВ проводили методом ГХ-МС на приборе Hewlett Packard 6850/5973 с квадрупольным масс-детектором и программным комплексом обработки аналитической информации.

Обсуждение результатов

Профиль 1 берет начало на границе континентальный шельф – терраса Кучерова и проходит вдоль основной гряды поднятия Менделеева. Гранулометрический анализ показал, что в осадках преобладают пелиты и алевритистые пелиты, наряду с которыми присутствуют пески и гравелиты, наиболее выраженные в отложениях северной части меридионального разреза (АФ-05-09, АФ-00-08).

В изученных осадках поднятия Менделеева, несмотря на выдержанность гранулометрического состава, содержание Сорг и битумоидов в осадках южной части профиля (АФ-05-02) в среднем более чем в вдвое превышает значения, наблюдаемые в осадках его северной части (АФ-05-09, АФ-00-08), что обусловлено, как правило, меньшей глубиной преобразования ОВ и может быть связано с интенсивным поступлением в осадки подножия континентального склона современного шельфового осадочного материала. Вариации содержания Сорг и битумоидов в осадочном разрезе согласуются с изменениями литологического состава осадков, что указывает на генетическую общность последних с содержащимся в них РОВ и отражает возможные изменения фациальных условий осадконакопления. В осадках северной части меридионального профиля (АФ-05-09, АФ-00-08) распределение РОВ практически неизменно по всему стратиграфическому разрезу. Содержание карбонатного углерода в осадочных отложениях варьирует в значительных пределах от 0.01 до 3.99%, что превышает дисперсию и абсолютные значения данного параметра для шельфовых осадков восточно-арктического региона [7]. На меридиональном профиле практически бескарбонатные разности Скарб < 0,05% южной части разреза сменяются в северном направлении осадками, содержащими значительное количество обломочного карбонатного материала (1-4%), что наглядно свидетельствует о снижении роли шельфового осадочного материала в формировании рыхлых отложений изученного района.

В осадках северной части поднятия Менделеева в стратиграфическом разрезе наблюдается ряд максимумов содержания Скарб, приуроченных к прослоям или линзам известковистых пелитов розового и светло-бежевого цвета, иногда с обломками раковинного детрита. Синхронно возрастают содержания песчаной фракции (в среднем на порядок) и планктонных фораминифер, что обусловлено, по-видимому, сменой палеогеографических условий осадконакопления. Совокупность литологических, микропалеонтологических и геохимических данных указывает на биогенно-обломочную природу карбонатов.

Содержание органического азота (Nopr) в изученном осадочном разрезе не превышает 0.1%, составляя в среднем 0.05%. Столь низкие значения характерны для осадков абиссальных областей Тихого и Атлантического океана [6] и свидетельствуют о глубокой степени преобразования исходного OB. Отношение C/N для всех изученных образцов варьирует в узком диапазоне 1.3-5.3, составляя в среднем 2.1, что не типично для четвертичных отложений арктического региона, где даже в глубоководных осадках котловин Макарова, Амундсена и на хребте Ломоносова [9] минимальное значение C/N = 7.3.

Специфика OB донных отложений поднятия Менделеева находит отражение и в его групповом составе. Так, содержание в них нерастворимых компонентов значительно выше, чем в осадках шельфа и глубоководных котловин восточно-арктического региона [5] и составляет более 95%. В составе растворимых компонентов отсутствуют гуминовые кислоты (ГК), а липидная фракция (битумоид Ахл) представлена преимущественно неполярными соединениями. Данные особенности геохимических параметров OB могут быть обусловлены значительным вкладом глубоко преобразованного осадочного материала в формирование рыхлых отложений поднятия Менделеева. По данным ряда публикаций последних лет не исключено также незначительное поступление гидробионтного OB с атлантическими и/или тихоокеанскими водными массами [4; 13; 17].

Еще одним возможным источником исходного ОВ могут быть гидробионтные биопродуценты. Однако, проведенные набортные исследования водной толщи (НЭС «Академик Федоров», 2005 г.) показали, что максимальное содержание хлорофилла в данном районе составляет 0.1 мкг/л, т.е. почти на порядок ниже наблюдавшегося на акватории моря Лаптевых.

Профиль 2 берет начало на кромке континентального шельфа севернее Новосибирских островов, пересекает континентальный склон и проходит вдоль западного склона хребта Ломоносова до центральной части котловины Амундсена в районе Северного полюса. Основной поток осадочного материала в этом районе контролируется мощным выносом речного стока и Трансполярным дрейфом (Transpolar Drift) [2; 3; 12].

Изменения состава органического вещества на разрезах река – море, отражая последовательность перехода от дельтово-эстуарных осадков к морским, позволяют оценить интенсивность и масштабы терригенного влияния на прилегающую акваторию. В мористом направлении наблюдается снижение содержания в осадках органического вещества, битумоидов, гуминовых кислот и углеводородов, возрастает полимеризованность органического материала, о чем свидетельствует увеличение доли остаточного органического вещества (ООВ). [5].

Осадочные отложения, отобранные на профиле 2, в полной мере соответствуют характерным для данного района литофациальным условиям осадконакопления. Осадки южной части разреза (АФ-05-29), приуроченные к кромке континентального шельфа и представленные монотонной толщей алевропелитов (от серых до почти черных), являются типичными шельфовыми отложениями, обогащенными органическим веществом и сформированными в восстановительных условиях. Бескарбонатные (Скарб<0,05%), обогащенные Сорг (>1%) и битумоидными компонентами (до 500 мкг/г) разности, отражают значительный масштаб поступления в этот район гумусового осадочного материала.

Углеводородные молекулярные маркеры в донных отложениях

Предшествующие исследования донных отложений восточно-арктического шельфа [15] показали, что в целом по акватории в составе углеводородов устойчиво доминируют метано-нафтеновые структуры (80-90%), что свойственно современным осадкам, содержащим слабо преобразованное органическое вещество. Однообразие состава УВ для осадков различных фациальных зон позволяет предположить единый генезис OB, а соответствие геохимических параметров осадков и обнаруженных в них растительных остатков тундровых макрофитов подтверждает его преимущественно гумусовую при-Сопоставление состава алкановых молекулярных маркеров поверхностных роду. шельфовых осадков и остатков макрофитов также свидетельствует о значительной роли остатков наземной растительности в составе ОВ. Маркеры гидробионтов наблюдаются лишь в осадках континентального склона и в зоне Великой Сибирской Полыньи, севернее и северо-западнее Новосибирских островов, что согласуется с обнаружением в этих районах продуктов деградации диатомовых микроорганизмов и динофлагелят – жирных кислот состава 16:1(n-7) и 20:5(n-3) [11; 17]. В осадочном разрезе голоценплейстоценовых отложений шельфовой зоны характер распределения алкановых УВ также свидетельствует о преимущественно гумусовой природе ОВ, низком уровне его диагенетической зрелости и стабильных условиях осадконакопления. Состав циклических молекулярных маркеров подтверждает преимущественно терригенный генезис и низкий уровень трансформации OB. В составе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) преобладают перилен и алкилгомологи хризена, маркирующие поток терригенного осадочного материала.

Профиль 1. В осадочном разрезе южной части поднятия Менделеева ($A\Phi$ -05-02, $A\Phi$ -05-05) бимодальное распределение н-алканов свидетельствует о смешанном генезисе и двух основных источниках РОВ. Высокомолекулярные соединения с относительно высоким индексом нечетности (OEP > 3) маркируют поток гумусового осадочного материала, поступающего с шельфа Восточно-Сибирского моря. Низкомолекулярные (C17-19) н-алканы с низким индексом нечетности (OEP < 1) свидетельствуют об участии в формировании состава осадков глубоко преобразованного РОВ осадочных пород. При этом в северной части меридионального профиля роль преобразованного материала заметно возрастает. Вариации соотношения современного и преобразованного РОВ по осадочному разрезу, по-видимому, соответствуют режиму осадконакопления в данный геологический период и отражают изменение масштабов поступления шельфового (C17-19/ C27-31 >0,5) и местного переотложенного (C17-19/ C27-31 < 0,4) осадочного материала. В осадочном разрезе южной части меридионального профиля (ст. АФ-05-02) средние значения гопановых коэффициентов зрелости соответствуют диагенетической и постдиагенетической стадии преобразования РОВ. В северном направлении показатели уровня зрелости РОВ закономерно возрастают и достигают значений, характерных для пород, содержащих катагенетически преобразованное ОВ [1; 14]. Наиболее отчетливо это проявляется в осадочных отложениях северной оконечности меридионального профиля (ст. АФ-00-08). Здесь в составе н-алканов по всему стратиграфическому разрезу доминируют низкомолекулярные соединения с низким значением индекса нечетности. Коэффициенты, отражающие степень преобразованности тритерпановых УВ, свидетельствуют о катагенетическом уровне зрелости ОВ. В составе полиароматических углеводородов (ПАУ) доминируют фенантрен и его алкилгомологи, характерные компоненты сапропелевого ОВ. Маркеры терригенного ОВ не зафиксированы. Подобный характер распределения углеводородных маркеров не наблюдался ранее в глубоководных осадках арктического региона. Распределение н-алканов в осадках, отобранных в котловинах Нансена, Амундсена и Подводников у подножия континентального склона и в зонах сочленения с хребтами Гаккеля и Ломоносова, отражало доминирование слабопреобразованного гидробионтного OB (μ -Cmax = C15-17, OEP>1). Обнаружение его находится в полном соответствии с данными о поступлении в эти районы вдоль континентального склона атлантических вод. Терригенные компоненты, содержание которых существенно ниже, чем в шельфовых разностях, тем не менее фиксируются во всех глубоководных осадках.

Профиль 2. В осадочных отложениях кромки континентального шельфа моря Лаптевых (АФ-05-29) в распределении н-алканов преобладают молекулярные маркеры гумусового ОВ, устойчиво доминируя во всем стратиграфическом разрезе (С17-19/ С27-31 =0.1 – 0.3). Высокое значение ОЕР (>4), достигающее в отдельных прослоях аномальных значений (до 7.8), свидетельствует о низкой степени диагенетической зрелости ОВ и ведущей роли речного стока в поставке в этот район осадочного материала. Данное заключение согласуется с приуроченностью изученных отложений к палеоруслу реки Яна – одной из основных транзитных зон лаптевоморского шельфа. Минимальная степень преобразованности ОВ в ряде горизонтов осадочного разреза может быть связана с изменением гидродинамического режима и/или приближением источников сноса в ходе регрессии. В осадках подножия континентального склона (АФ-05-31) низкий уровень преобразованности и преимущественно терригенный состав ОВ также сохраняется во всем стратиграфическом разрезе. И лишь в глубоководных отложениях, отобранных на западном борте хребта Ломоносова, фиксируются маркеры гидробионтного ОВ, играющего, однако, сугубо подчиненную роль. Низкое значение индексов нечетности гидробионтных н-алканов, т.е. высокая степень их трансформации, свидетельствует либо о дальнем их переносе, возможно океанскими атлантическими водами, либо об интенсивной биодеградации in situ в период дегляциации.

Следует отметить, что значительная роль гумусового OB в донных отложениях глубоководной зоны СЛО наблюдается как в котловинах, так и на поднятиях [Stein et al, 1999]. Данная информация лишний раз подчеркивает своеобразие OB осадочных отложений северной части поднятия Менделеева, в которых гумусовые компоненты практически отсутствуют.

Выводы

1. В результате проведенных исследований показана ведущая роль терригенного материала в формировании рыхлого осадочного чехла восточной части СЛО в позднем кайнозое. Наиболее ярко это выражено в восточно-евразийской части арктического бассейна вплоть до зоны Северного полюса.

2. Сравнительный анализ выявил принципиальное различие геохимических параметров четвертичных отложений восточно-арктической континентальной окраины и поднятия Менделеева, ОВ которых не типично для современных донных отложений и, скорее, характерно для глубоко преобразованных осадочных пород.

3. Принимая во внимание многообразие факторов, определяющих композиционный состав OB осадочных отложений и, соответственно, статистический характер значений геохимических параметров, можно говорить лишь о преобладании тех или иных компонентов. Но комплекс полученных данных позволяет заключить, что в формировании плейстоцен-голоценовых отложений осевой части поднятия Менделеева значительную роль играют древние осадочные породы, содержащие генетически однородное и глубоко преобразованное OB, достигшее уровня мезокатагенеза.

- Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. РАН. Сиб. отд-ие. объедин. ин-т физико-техн. проблем Севера. Ин-т проблем нефти и газа; Отв. ред. А.Э. Конторович. – Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003, 160 с.
- 2. Лисицын А.П. Ледовая седиментация в Мировом океане. М.Наука, 1994, 448 с.
- 3. Лисицын А. П. Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы «живого океана» //Геология и геофизика, 2004, №1, с.15-48.
- 4. Матуль А.Г., Хусид Т.А., Мухина В.В., Чеховская М.П., Сафарова С.А. Современные и позднеголоценовые природные условия на шельфе юго-восточной части моря Лаптевых по данным микрофоссилий // Океанология. 2007, Т.47, №1, стр. 90-101.
- 5. Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана. Л., Недра, 1990, 280с.
- 6. Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М., Наука, 1977, 256 с.
- 7. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в арктических морях России. М., Наука, 2001, 302 с.
- Brassell S., Eglinton G., Howell V. Paleoenvironmental assessment of marine organic-rich sediments using molecular organic geochemistry. From: Brooks J, Fleet A. Marine Petroleum Source Rocks, Geological Society SpecialPublication, 1987, N 26, p. 79-98.
- 9. Cranston R.E. Organic carbon burial rates across the Arctic Ocean from the 1994 Arctic Ocean Section expedition. Deep-Sea Research II, 1997, Vol.44, N 8, p. 1705-1723.
- 10. Eglinton G., Murphy M.T.J. Organic Geochemistry: method and results. Springer, Berlin, 1969, 828pp.
- Fahl K., Stein R., Modern organic carbon deposition in the Laptev sea and the adjacent continental slope: surface-water productivity vs terrigenous input. Org. Geochemistry, 1997, V.26, p. 379-390.
- 12. Kassens H., Bauch H. A., Dmitrienko I..A., Eicken H., Hubberten H.-W., Melles M., Thide J., Timokhov L.A. (Eds.) Land-Oceane System in the Siberian Arctic: dynamics and history. Springer, Berlin, Heidelberg, New-York, 1999, 711 pp.

- Kosobokova K.N., Hirche H-J. Zooplankton distribution across the Lomonosov Ridge, Arctic Ocean: species inventory, biomass and vertical structure. Deep-Sea Research, 2000, V. I 47, p. 2029-2060.
- 14. Peters K., Moldowan J. The biomarker guide. Interpreting Molecular Fossils in petroleum and ancient sediments/ New Jersy, 1994, 364 p.
- Petrova V.I., G.I. Batova, A.G. Zinchenko, A.V. Kursheva, E.V. Narkevskiy, The East Siberian Sea: Distribution, sources, and burial of organic carbon. In: Organic Carbon in Arctic Ocean sediments: sources, variability, burial and paleoenvironmental significance, Ed. R. Stein, R.V. Macdonald, Berlin – Heidelberg-New-York, Springer, 2004, p. 204-212.
- 16. Schubert C., Stein R. Deposition of organic carbon in Arctic Ocean sediments: terrigenous supply vs. marine production. // Org. Geochem. 1996, v.24, N.4, p. 421-436.
- 17. Stein R., Fhal K., Niessen F., Siebold M. Late quaternary organic carbon and biomarker records from Laptev Sea continental margin (Arctic Ocean): implication for organic carbon flux and composition. In: Land-ocean systems in the Siberian Arctic: dynamics and History / H.Kassens Berlin; Heidelbeg: Springer, 1999, p. 635-655.
- 18. Stein R., Macdonald R.W. The organic carbon cycle in the Arctic Ocean. Springer-Verlag Berlin; Heidelbeg, New-York, 2004, 363 pp.
- 19. Venkatesan M., Kaplan I. The lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Bransfild strait. Marine Chemistry, -1987 – V.21, N 4, p.347-375.
- Yunker M.B., Macdonald R.W. et al. Alkane, terpene and polycyclyc aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf:Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment. Geochim.Cosmochim.Acta, 1993. 57, p. 3041-3061.

СИДЕРИТ-РОДОХРОЗИТОВЫЕ ТРУБОЧКИ КАК ИНДИКАТОРЫ ДРЕВНИХ ОЧАГОВ РАЗГРУЗКИ В МОРЕ ЛАПТЕВЫХ

Логвина Е.А.¹, Крылов А.А.^{1, 2}, Талденкова Е.Е.³, Блинова В.Н.⁴

¹ ФГУП «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга», г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: *Liza_Logvina@mail.ru*, ² СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия, ³ МГУ, г. Москва, Россия, ⁴ УРГ ДГРРиЛ, ОАО «НК «Роснефть», г. Москва, Россия

Несколько сидерит-родохрозитовых трубочек было отобрано на континентальном склоне моря Лаптевых в ходе экспедиции TRANSDRIFT V на HUC Polarstern. На основании их морфологии, петрографических, минералогических и изотопных характеристик, были выявлены некоторые палеоклиматические особенности, позволившие построить несколько моделей формирования карбонатов в пределах района исследований в море Лаптевых.

SIDERITE-RHODOCHROSITE TUBES AS PALEO-SEEPAGE INDICATORS IN THE LAPTEV SEA

Logvina E.A.¹, Krylov A.A.^{1,2}, Taldenkova E.E.³, Blinova V.N.⁴

¹ VNIIOkeangeologia named after I.S. Gramberg, Saint Petersburg, Russia, E-mail: *Liza_Logvina@mail.ru*, ² SPbU, Saint Petersburg, Russia, ³ MSU, Moscow, Russia, ⁴ ROSNEFT, Moscow, Russia

Several siderite-rhodochrosite tubes were sampled on the upper continental slope of the Laptev Sea during TRANSDRIFT V expedition of RV Polarstern. Paleoenvironmental conditions were revealed based on their shape, petrographical, mineralogical, and isotope characteristics. Several models of the carbonate precipitation within the study area of the Laptev Sea were created.

В ходе экспедиционных работ на НИС Polarstern в 1998 году в акватории моря Лаптевых грунтовым пробоотбором на станции PS51/154-11 были вскрыты отложения, содержащие кристаллы икаита, конкреции вивианита и карбонатные трубочки на различных поддонных глубинах (рисунок). Общая мощность вскрытых отложений составила более 7 м. Колонка была отобрана на глубине моря 270 м, в верхней части континентального склона моря Лаптевых в палеодельте реки Оленёк.

Аутигенные минералы различного состава все чаще обнаруживают в отложениях шельфа и континентального склона арктических морей. Формирование таких минералов происходит на стадии диагенеза в виде стяжений, конкреций и отдельных кристаллов. Наиболее распространенными среди них являются железомарганцевые конкреции, в то время как карбонатные и фосфатные новообразования (вивианит) встречаются реже. Минералы подгруппы кальцита, помимо прочих, являются минералами-спутниками вивианита. Одним из этих минералов является икаит (гексагидрат карбоната кальция – CaCO₃·6H₂O), формирующийся при температуре около 0°C и разлагающийся при ее повышении. Другие менее экзотические карбонаты, встречающиеся в отложениях арктических морей, это представители изоморфного ряда сидерит-родохрозит. Эти минералы характерны для анаэробных обстановок с высоким содержанием растворенного железа и марганца в поровых водах. Родохрозит может формироваться как в сульфидных, так и безсульфидных анаэробных условиях, в то время как сидерит – преимущественно в

безсульфидных анаэробных обстановках в зоне метангенерации. Оба эти минерала встречаются в районах лавинной седиментации в хорошо сортированных отложениях с высокой концентрацией органического вещества, окисляющегося до CO_2 частично в результате восстановления Mn^{2+} и гидроокислов Fe^{2+} и Fe^{3+} разнообразными микробными сообществами. При благоприятных условиях описанные аутигенные минералы формируются достаточно быстро в отложениях различного возраста, как в морях, так и в озерах, о чем свидетельствуют многочисленные публикации.



Рисунок. Литологическая колонка и положение станции PS51/154-11 на карте с фотографиями, кристаллов икаита, конкреций вивианита и карбонатных трубочек.

Целью настоящей работы являлось определение условий формирования карбонатных трубочек и оценка их связи с разгрузкой углеводородных флюидов в отложениях моря Лаптевых. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: а) определить минеральный, компонентный (Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ и Ca²⁺), изотопный (δ¹³С и δ^{18} О) состав карбонатов; б) оценить изотопные характеристики поровых вод и выявить его источник; в) определить источник(и) углерод углекислого газа; г) рассчитать температурные параметры при формировании карбонатов; д) создание модели(ей) формирования карбонатов на континентальном склоне моря Лаптевых.

В работе представлены результаты изотопных и минералогических исследований образцов карбонатов, отобранных из четырех поддонных интервалов (620–622, 642–644, 652–654 и 674–677 см) станции PS51/154-11. Измерение величин δ^{13} С и δ^{18} О в карбонатах проводились на масс-спектрометре IRMS FINNIGAN Delta V Advantage с приставкой Gas-banch на геологическом факультете МГУ.

Содержание Mg, Fe, Mn и Ca в карбонатах осуществлялось в точках на кристаллах карбонатов с помощью EDS приставки к сканирующему электронному микроскопу (СЭМ) в рентгеноспектральной лаборатории ВСЕГЕИ (аналитик В.Ф. Сапега).

Элементный анализ, выполненный с помощью сканирующего электронного микроскопа в точках на кристаллах карбонатов, показал, что образцы содержат Mn, Fe, Mg и Са в различных пропорциях. Основным элементом, входящим в кристаллическую решетку образа, отобранного с поддонной глубины 620-622, является Mn (42-53 мол.%). При этом, во внешней части трубочки в качестве примеси доминирует Fe (28-37 мол.%), в то время как внутренняя часть содержит до 30 мол.% Са. Наиболее интересный минеральный состав определен в карбонатной трубочке, отобранной с поддонной глубины 642-644 см, которая с одной стороны выполнена кальциевым родохрозитом (содержание Са до 20 мол.%), а с другой смесью манганосидерита (Mn 26-29 мол.%) и кальциевого сидерита (Са 28-30 мол.%). В карбонатах с поддонных глубин 652-654 и 674-677 см, железо является основным элементом, входящим в их кристаллическую решетку (40-56 мол.%). Его изоморфно замещает кальций (18-35 мол.%), и в меньших количествах марганец (13-25 мол.%) и магний (4-11 мол.%). По данным проведенных минералогических исследований, можно заключить, что карбонатные трубочки, отобранные с поддонных глубин более 6 метров, сложены нестехиометрическими сидеритом и родохрозитом.

Масс-спектрометрические измерения в целом, выявили обеднение карбонатов изотопом кислорода ¹⁸О (от –10,3 до 1,7‰). Основываясь на параметрах морских, речных и поровых вод современных обстановок, приведенные в работе Д. Бауха с соавторами [2]: $\delta^{18}O_{\text{мор. вода}} = 0,3\%$, $\delta^{18}O_{\text{реч. вода}} = -20\%$, придонная температура воды 0,3°С, по формулам предложенным R.H. Becker и R.N. Clayton [5] для сидеритов и S.-T. Kim [8] для родохрозитов:

$$10^{3} \ln \alpha_{FeCO_{3}-H_{2}O} = 2,89 \times \frac{10^{6}}{T^{2}} - 2,81$$
(1) [5]

$$10^{3} \ln \alpha_{MnCO_{3}-H_{2}O} = 17,84 \times \frac{10^{3}}{T} - 30,24,$$
(2) [8]

где α – фактор изотопного фракционирования кислорода и, Т – температура формирования карбонатов в кельвинах, были вычислены теоретические значения изотопного состава кислорода карбонатов. Полученные значения составили +5,7‰ при $\delta^{18}O_{\text{мор. вода}} = 0,3\%$; +2,75‰ при $\delta^{18}O_{\text{пор. вода}} = -2,6\%$; и -14,7‰ при $\delta^{18}O_{\text{реч. вода}} = -20\%$. С учетом полученных результатов были рассчитаны палеотемпературы формирования карбонатов. Полученные значения составили + 5,7% с учетом полученных результатов были рассчитаны палеотемпературы формирования карбонатов. Полученные значения варьируют в широких пределах от -44,2 до 84,4°C.

Рассчитанные теоретические изотопные значения кислорода поровых вод составили - 15,6...-3,7‰ (V-PDB).

Экстремальные теоретические значения температур являются аномальными в условиях континентального склона моря Лаптевых. Это свидетельствует о том, что основной причиной легкого по кислороду изотопного состава карбонатов является опресненная вода. Причин присутствия пресных вод при формировании карбонатов может быть несколько: (1) поступление пресных вод по «предпочтительным путям фильтрации» которые могут возникать в областях распространения многолетней мерзлоты и на участках пойменной и русловой многорукавности полугорных рек [3]. Их возникновение связано с суффозионными процессами в неоднородных по гранулометрическому составу грунтах и наибольшими градиентами напора, приуроченными к слабопроницаемым участкам [1]. (2) При газогидратообразовании вода, входящая в структуру гидрата, утяжеляется как по водороду, так и по (кислороду в результате изотопного фракционирования). Коэффициент разделения ¹⁸O/¹⁶O при реакции образования гидратов из воды с различной соленостью изменяется от 1,0023 до 1,0032 [9], что составляет в среднем около 3‰ (величина изотопного фракционирования кислорода), как при формировании льда [10, 7 и др.]. Т.е. при образовании газовых гидратов в их решетку входит изотоп кислорода-18, а ¹⁶О остается в поровой воде, и, наоборот, при их разложении происходит обогащение поровых вод ¹⁸О [10]. Станция PS51/154-11 отобрана в области, где при современных условиях возможно формирование скоплений газовых гидратов фильтрогенного типа [4]. Нельзя исключать, что ранее в этом районе могли формироваться криогенетические скопления газовых гидратов. Следовательно, остаточная после формирования гидратов вода с легкими по кислороду значениями, могла быть его источником при формировании карбонатов. (3) Пресные поровые воды могли сформироваться in situ в результате обезвоживания минеральной фазы органического вещества при диагенезе [6].

Разница значений δ^{13} С (от -20,1 до -17,0‰), вероятно, указывает на изменение доли углерода различного происхождения, участвующего в формировании карбонатов. Изменение исходного изотопного состава углерода гидрокарбонат-иона в поровых водах может быть вызвано локальным смешением в различных пропорциях углекислого газа различного происхождения, т.е. образованного при анаэробном окислении органического вещества (OB), метана или из воды. Принимая во внимание, что: (1) величины изотопного разделения углерода между метаном и углекислым газом в ходе АОМ варьируют в пределах 5...20‰ [11] и в среднем составляют 12,5±7,5‰; (2) фракционирование углерода между ОВ и гидрокарбонат-ионом весьма незначительно; и (3) фракционирование углерода при формировании карбонатов, определяется коэффициентом фракционирования α – отношением β-факторов (~19‰), при T = 0°C разделение углерода между $CH_4 \rightarrow MeCO_3$ составит 24,0...39,0‰ и $CH_2O = MeCO_3 - 19$ ‰, исходные значения δ^{13} С метана составят -60...-38‰, а OB -40,3...-36‰. По всей вероятности, исследованные сидерит-родохнозитовые трубочки могли сформироваться в результате АОМ, имевшего место в отложениях континентального склона моря Лаптевых при глубине воды 150 м 16 тыс. лет. назад.

На основании полученных результатов в докладе представлены различные модели формирования карбонатов на континентальном склоне моря Лаптевых и рассмотрены особенности палеоклиматических изменений при их формировании.

- 1. Алексеевский Н.И., Чалов С.Р. Гидрологические функции разветвленного русла. М.: Географический ф-т МГУ. 2009. 240 с.
- Баух Д., Эрленкойзер Х., Андерсен Н., Талденкова Е.Е. Распределение пресных вод и процессы опреснения на шельфе арктических морей по результатам изучения стабильных изотопов кислорода воды // Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики современное состояние и история развития / Отв. ред. Х. Кассенс, А.П. Лисицын, Й. Тиде, Е.И. Полякова, Л.А. Тимохов, И.Е. Фролов. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 2009. С. 225-237.
- 3. Михайлов В.М. Пойменно-фильтрационные талики Северо-Востока России / Автореф. дисс.докт. геогр. наук. Якутск. Ин-т мерзлотоведения СО РАН. 2005. 42 с.
- Соловьев В.А., Гинсбург Г.Д. Арктические моря России. Условия газогидратоносности и потенциально газогидратоносные акватории // Атлас «Геология и полезные ископаемые шельфов России» с объяснительной запиской / Авторы: М.Н. Алексеев, Ю.М. Пущаровский, И.С. Грамберг. М.: Научный мир, 2004. Карта 1-32.
- 5. Becker R.H., Clayton R.N. Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hamersley Range, Western Australia // Geochim Cosmochim Acta, 1976. Vol. 40. P. 1153-1165.
- Hanor S.J. Origin of saline fluids in sedimentary basins // Geofluids: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins / Geological Society Special publication No. 78. Eds. by John Parnell. Published by the Geological Society. 1994. P. 151-174.
- Kastner M., Kvenvolden K.A., Lorenson T.D. Chemistry, isotopic composition, and origin of a methane-hydrogen sulfide hydrate at the Cascadia subduction zone // Earth and Planetary Science Letters. 156. 1998. P. 173-183.
- Kim Sang-Tae, Jung Ok Kang, Seong-Taek Yun, James R.O'Neil, Alfonso Mucci Experimental studies of oxygen isotope fractionation between rhodochrosite (MnCO3) and water at low temperatures // Geochimica et Cosmochimica Acta 73. 2009. P. 4400-4408.
- Maekawa T., Imai N. Hydrogen and oxygen isotope fractionation in water during gas hydrate formation // Gas Hydrates: challenges for the future. Annals of the N.Y. Ac. of Sc / Eds. by Holder G.B., Bishnoi P.R., Vol. 912. 2000. P. 452-457.
- 10. Matsumoto R. Isotopically heavy oxygen-containing siderite derived from the decomposition of methane hydrate // Geology. 17. 1989. P. 707-710.
- 11. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // Chem. Geol. 1999. 161. P. 291-314.

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД РАЙОНА ХВОСТОХРАНИЛИЩА ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ ПОКРОВСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ляпунов М.Ю.

АмГУ, г. Благовещенск, Россия, E-mail: lyapunov@pokrmine.ru

ECOLOGICAL CONDITION OF NATURAL WATERS OF AREA TAILINGS STORAGE GSM POKROVSK OF GOLD-ORE MINING

Lyapunov M. Ju

AmurSU, Blagoveshchensk, Russia, E-mail: lyapunov@pokrmine.ru

In the present article the ecological condition of natural waters of area tailings storage GSM Pokrovsk gold-ore mining.

Хвостохранилище золотоизвлекательной фабрики (ЗИФ) ОАО «Покровский рудник» относится к гидротехническим сооружениям овражно-балочного типа и представляет собой технологическую емкость для доизвлечения золота при низких концентрациях цианида натрия. Объем ежегодно складируемых отходов ЗИФ составляет до 1,4 млн. м³. Агрегатное состояние хвостов изменяется от свежей пульпы (Т:Ж=1:1,25) до слабо литифицированных осадков. Частичная очистка водной фазы пульпы от взвешенных веществ и тяжелых металлов происходит, главным образом, за счет механического отстаивания. Осветленная часть воды с выщелоченным золотом возвращается на ЗИФ.

Поверхностный водоток рассматриваемой территории представлен руч. Малая Ушуриха. Падь имеет плоское дно и пологие склоны, плавно переходящие в выравненные водоразделы. Днище пади заболоченное, закочкаренное, заросшее травой и частично кустарником (рис. 1).

Гидрогеологические условия рассматриваемого района характеризуются развитием трещинно-жильных вод нижнемеловых эффузивов и порово-пластовых вод неогеновых песков, составляющих единый водоносный комплекс. Оба горизонта напорные за счет мерзлых грунтов и слабопроницаемых неогеновых глин и суглинков. Общим для водоносных горизонтов является питание подземных вод за счет атмосферных осадков. Направление движения подземных вод происходит от водоразделов к долинам ручьев и более мелких распадков, которые приурочены к наиболее ослабленным тектоническим зонам [1, 2].

Главной особенностью хвостохранилища ЗИФ является максимально возможное использование в полезных целях имеющихся на площадке природных особенностей:

1) природный слой глин используемый в качестве противофильтрационного экрана (0,00006 – 0,00007 м/сут);

2) почвенно-торфяной слой, обладающий развитой пористой поверхностью и имеющий максимальное количество различных микроорганизмов, является наиболее

эффективным поглотителем для токсичных соединений, включая цианиды, ассимилируя и разлагая их.

В целях своевременного предотвращения негативного воздействия на окружающую среду на хвостохранилище с 2003 г. проводится горно-экологический мониторинг природных сред силами предприятия при участии автора и привлечения Центра лабораторного анализа и технических измерений по Амурской области.

С учетом гидрологических и гидрогеологических особенностей района была задействована следующая сеть мониторинговых наблюдений: 1 пост наблюдений за поверхностными водами (руч. М.Ушуриха, 500 м ниже дамбы хвостохранилища), 3 поста наблюдения за подземными, в т.ч. грунтовыми водами (скважины 50 м ниже дамбы хвостохранилища).

Периодичность опробования составляла один раз в квартал. Контролируемыми параметрами природных вод являлись: органолептические показатели, общий химический состав, цианиды. взвешенные вещества, тяжелые металлы, нефтепродукты и фенолы (результаты см табл. 1, 2).

Таблица 1

Показатели	2010 го	Д	2009 го	д	2008 год		
Hokusulesii	Ccp.	KK	Ccp.	KK	Ccp.	KK	
рН	6,82	0,91	6,30	0,84	6,40		
Взвешенные в-ва	8,00	0,40	8,60	0,42	4,00	0,20	
Окисляемость	6,00	1,20	6,70	1,34	2,50	0,50	
БПК5	1,40	0,31	1,86	0,41	2,50	0,56	
Нефтепродукты	<0,02*		0,06	0,20	0,15	0,48	
Фенолы	0,001	1,00	0,001	1,00	0,001	0,95	
Сухой остаток	151,00	0,15	109,00	0,11	106,00	0,11	
Медь	<0,0005		0,01	0,01	0,02	0,02	
Железо	0,05	0,09	0,22	0,40	0,45	0,83	
Цинк	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	
Кадмий	<0,0005		<0,0005		<0,0005		
Марганец	0,03	0,20	0,04	0,30	0,12	0,86	
Цианиды	<0,005		<0,005		<0,005		

Качество поверхностных вод в руч. М.Ушуриха

Результаты анализов водных проб свидетельствуют о следующем:

- изменение pH окисляемости и взвешенных веществ в природных водах зависит от природных факторов (2008 г. – малое количество атмосферных осадков; 2009-2010 гг. – обильное количество осадков). Повышенное содержание фенолов (1ПДК) связано, вероятно, с природным составом почвенного слоя. Концентрация железа и марганца в воде скважин изменяется без каких-либо видимых закономерностей. Возможно, влияние на результаты анализов оказывает материал обсадных труб и запорной арматуры, изготовленных из конструкционной стали. Растворенная медь в скважинах, практически за весь период наблюдений, обнаруживалась в минимальных концентрациях и соответствовала фоновой. В ручье М.Ушуриха в точке отбора, концентрация меди не превышала фоновых содержаний.

Таблица 2

Покозотали	2010	год	2009	год	2008 год		
показатели	C _{Cp}	КК	C _{Cp}	КК	C _{Cp}	КК	
pH	7,3	0,86	7,000	0,82	7,02	0,88	
Окисляемость	2,0	0,40	4,550	0,91	4,50	0,90	
Нефтепродукты	0,01	0,03	0,010	0,04	0,05	0,17	
Сухой остаток	155,0	0,16	264,500	0,26	204,50	0,20	
Фенолы	<0,0005		0,00025	0,25	0,0009	0,90	
Железо	0,12	0,22	0,12	0,21	0,20	0,37	
Медь	0,002	0,002	0,004	0,004	0,005	0,01	
Цинк	0,006	0,01	0,011	0,01	0,02	0,02	
Кадмий	<0,0005		<0,0005		<0,0005		
Марганец	<0,0005		0,108	0,77	0,09	0,64	
Цианиды	<0,005		<0,005		<0,005		

Качество подземных вод в скважинах, контролирующих хвостохранилище

Примечание: С ср. – среднее значение элемента. КК – коэффициент концентрвции . * <0,02 – меньше предела обнаружения методики.

- выше изложенное позволяет заключить, что хвостохранилище Покровской ЗИФ не оказывает негативного воздействия на поверхностные и подземные воды района. Временная динамика изменения солевого состава поверхностных и подземных вод имеет типично сезонный природный характер. Химический состав природных вод в зоне влияния хвостохранилища ЗИФ в период 2008–2010 г. не превышал по контролируемым параметрам предельно-допустимые концентрации и фоновой уровень.

- 1. Кулаков В.В. Месторождения пресных подземных вод Приамурья. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. 150 с.
- 2. Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. 254 с.

ГЕОИНФОРМАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ОРГАНИЗАЦИИ И ОБРАБОТКИ ПОИСКОВО-РАЗВЕДОЧНЫХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ДАННЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Манандян А.М.

ИГН НАН РА, г. Ереван, Республика Армения, E-mail: hayuhin@yahoo.com

В статье описывается опыт применения геоинформационных технологий для моделирования и обработки поисково-разведочных и эксплуатационных данных рудных месторождений на примере Агаракского и Марджанского месторождений и среднего течения бассейна р. Гехи. Реализована интеграция статистических и геоинформационных методов изучения геохимического поля. Разработана геоинформационная модель решения геохимических задач, предоставляющая концепцию оптимальной организации геохимических данных и программные инструменты решения геохимических задач в среде ArcGIS. Программа позволяет автоматизировать пространственный анализ и картографическое представление геохимических полей, построение специализированных геохимических карт по результатам вычислений и представление результатов анализа в виде стандартных отчетов.

GEOINFORMATION MODEL OF ORGANIZATION AND PROCESSING OF EXPLORATION AND PRODUCTION DATA OF ORE DEPOSITS

Manandyan A.M.

IGS NAS RA, Yerevan, Republic of Armenia, E-mail: hayuhin@yahoo.com

The paper outlines the experience of applying Geoinformation technologies for modeling and processing of geological exploration and production data of ore deposits on the example of Agarak and Marjan deposits and the area of Geghi river basin. Integration of statistical and geo-information methods have been implemented for study of geochemical fields. A geoinformation model has been developed for solving of geochemical tasks, which presents a concept for efficient organization of geochemical data and tools for solving geochemical tasks within ArcGIS environment. The program automates spatial analysis and cartographic representation of geochemical fields, development of specialized geochemical maps and representation of results as standard reports.

В результате геологических поисково-разведочных и эксплуатационных работ на рудных месторождениях накапливается большое количество разнородной пространственной информации. Эффективное хранение, обработка и анализ таких данных, а также обеспечение совместимости данных, различных авторов, полученных в различные годы может быть достигнуто путем разработки единого подхода к организации данных, их формата и структуры, а также методов и программных средств решения специализированных задач.

Решение такой задачи сводится к разработке модели организации данных определенной предметной области, включающей концептуальную, логическую и физическую модели данных и программных инструментов решения специализированных задач.

Геоинформационная модель наиболее применительна к рассматриваемой предметной области, ее структура, содержание и связи баз данных определяются также кругом решаемых задач при среднемасштабных поисково-разведочных и крупномасштабных эксплуатационных геологических исследованиях.

Моделирование и анализ поисково-разведочных данных реализован на двух примерах: бассейна р. Гехи и Марджанского месторождения.

Моделирование и анализ геохимического поля по данным геохимического опробования масштаба 1 : 25 000 реализовано на примере бассейна р. Гехи, расположенного на южном сегменте Цахкунк-Зангезурской структурно-металлогенической зоны (Армения) [1]. ГИС-проект состоит из следующих тематических слоев масштаба 1 : 25 000 – геологического строения изученного района, петрографического состава пород, речной сети, разрывных нарушений, площадей распространения гидротермально или метасоматически измененных пород и карты геохимического опробования. Также создана база данных с описательной (атрибутивной) информацией об объектах на тематической карте (таких как содержание химических элементов в геопривязанных пробах, геологический возраст и петрографических типов пород и др.). Организованы реляционные связи между таблицами БД и соответствующими тематическими слоями. Реализована интеграция статистических [2, 3] и пространственных методов анализа геохимического поля. Построены цифровые моно- и полиэлементные геохимические карты (Рис. 1.), выявлены закономерности пространственного и статистического распределения изученных химических элементов, степень изменчивости поля, анализ взаимосвязи содержаний химических элементов, рассмотрено также совместное пространственное и статистическое распределение. На изученной территории выявлена совместная интенсивная аномалия меди и молибдена, которая соответствует в пространстве месторождению Анкасар. Установлена статистическая и пространственная взаимосвязь между элементами выделенных групп: 1) Co-V- Ni, 2) Pb-Zn, 3) Cu-Mo.



Рис. 1. Биэлементная карта геохимических аномалий меди и молибдена среднего течения р. Гехи.

Разработана геоинформационная модель Марджанского полиметаллического месторождения, включающая полный набор картографических и описательных данных полученных на всех этапах изучения месторождения. Модель включает геобазы данных, сопряженные с ней внешние автономные файлы и Access базы данных, а также дополнительные программные приложения в среде ArcGIS. Совокупная информация включает геологические и геофизические карты, сводный план поверхностных и подземных выработок и скважин, погоризонтные геологические планы с результатами опробования, проекции рудных тел на вертикальную плоскость, геолого – технические колонки скважин, зарисовки поверхностных выработок – шурфов, канав и расчисток.

Вся информация сведена в единую координатную систему, систематизирована и распределена в базы данных и цифровых карт, составляющих "Геобазу данных". Дополнительные программы расширяют стандартные функции ArcGIS, осуществляя связь объектов геобазы данных с внешними БД, а также их управление, анализ и визуализацию объектов внешних БД.

Модель унифицирована для применения к поисково-съемочным и геологоразведочным данным произвольного месторождения.

Моделирование и анализ структуры поля оруденения по данным эксплуатационного опробования реализовано на примере Агаракского медно-молибденового месторождения Армении, расположенного на юго-восточной окраине Памбак-Зангезурского рудного района, в пределах Мегринского плутона [4].

Моделирование и анализ структуры поля оруденения осуществлено в среде ArcGIS по данным эксплуатационных скважин на 14-и горизонтах. Модель включает следующие тематические слои: геолого-петрографическое строение, разрывные нарушения, планы эксплуатационного опробования 14-и горизонтов в масштабе 1:1000, контур карьера. Создана база данных с описательной информацией и организована динамическая связь между базами данных и цифровыми картами. В качестве основного метода исследования закономерностей пространственного распределения меди и молибдена использованы различные методы анализа поверхностей концентраций: тренд анализ, анализ градиентов концентраций как способ оценки изменчивости поля концентраций. Изучены особенности совместного пространственного и статистического распределения меди и молибдена, а также закономерности вертикального распределения меди и молибдена, посредством сравнительного анализа поверхностей концентраций 14 горизонтов. Выявлена пространственная разобщенность высоких концентраций меди и молибдена как в плане, так и на глубину. Высокие содержания меди главным образом приурочены к Спетринскому глубинному и второстепенным разрывным нарушениям субмеридионального направления, а высокие содержания молибдена – к широтным разрывным нарушениям.

Обработка и анализ вышеуказанных данных реализовано инструментами разработанной модели решения геохимических задач в среде ArcGIS.

Модель состоит из двух блоков: организации и анализа геохимических данных. В первом блоке предлагается концепция оптимальной организации геохимических данных. Во втором блоке организованы инструменты для решения совокупности основных геохимических задач [2, 3]. Проектирование модели организации геохимических данных осуществлено на основании выявления и определения комплекса взаимоотношений между символами, концепциями, проявлениями и множества описательных таблиц [5]. Разработана оптимальная структура базы геохимических данных, связей между таблицами этой базы данных и удобные программные средства для многофункционального использования большого объема геохимической информации, в том числе различного рода геологической информации, используемой при геохимических исследованиях.

На основании разработанной модели организации геохимических данных реализована совместимая с ArcGIS прикладная программа решения совокупности основных геохимических задач. Прикладная программа разработана средствами языка программирования Visual Basic for Applications (VBA).

Программа реализует предварительную логическую оценку качества данных и исправление ошибок в базе данных. Программа решает следующие задачи: анализ взаимосвязи содержаний элементов, однородности геохимического поля, оценку фоновых и аномальных содержаний, определение оптимального количества проб для получения достоверных результатов, построение специализированных геохимических карт, а также ряд статистических задач.

Таким образом, разработана модель организации поисково-разведочных и эксплуатационных геохимических данных и расширение ArcGIS для решения совокупности задач поисковой геохимии. Использованная методика структурирования данных является эффективной основой для моделирования геохимической среды и создания взаимосовместимых, интегрируемых с ГИС баз данных.

- 1. Асланян А.Т. Региональная геология Армении. Ереван, Айпетрат, 1958, 430 с.
- Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. Москва, "Недра", 1975, 253 с.
- 3. Григорян С.В. Рудничная геохимия. Москва, "Недра", 1992, 294 с.
- 4. Мкртчян С.С. Зангезурская рудоносная область Армянской ССР. Геология, рудные месторождения, их генезис и перспективы. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1958, 287 с.
- 5. Guarino N. Formal ontology and information systems. Proceedings of FOIS'98, Trento. IOS Press, Amsterdam, 1998. pp. 3-15. ISBN 90 5199 399 4.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЁРДОГО ОСАДКА СНЕГОВОГО ПОКРОВА г. БЛАГОВЕЩЕНСК

Могилёв А.А., Тростянок Р.В., Юсупов Д.В.

АмГУ, г. Благовещенск, Россия, E-mail: Mogilev-ilin@mail.ru

Впервые изучен геохимический состав твёрдого осадка снегового покрова г. Благовещенск, где действуют локальные и региональные (трансграничные) факторы загрязнения воздуха. Применены минералогические и геохимические методы анализа: микроскопический, рентгенографический, атомно-эмиссионный, масс-спектральный с индуктивно-связанной плазмой. Определены фазы природного (кварц, альбит, анортит, микроклин и др.) и техногенного (амальгама магния, селенид рубидия, молибдена и др.) генезиса. Частицы угля в твёрдом осадке снега являются основными концентраторами токсичных и радиоактивных элементов.

GEOCHEMICAL RESEARCHES OF THE DUST-AEROSOL IN SNOW COVER OF THE BLAGOVESHCHENSK

Mogilev A.A., Trostyanok R.V., Yusupov D.V.

AmurSU, Blagoveshensk, Russia, E-mail: Mogilev-ilin@mail.ru

For the first time studied geochemical composition of the dust-aerosol in snow blanket of the Blagoveschensk city, where are local and regional (in zone of boundary line) factors of the air contamination. Applying mineral and geochemical techniques: microscopic, roentgen phase, atomic-emission, masses-spectral with inductive-bound a plasma (ICP) analyses. The phases natural (the quartz, albite, anorthite, microcline and other) and technogenic (the amalgam magnesium, rubidium molybdenum selenide and other) of the genesis are determined. The coal particles of the snow blanket in are main concentrator toxic and radioactive elements.

Состав снегового покрова отражает загрязнение воздушной среды ввиду высокой сорбционной способности снега. Изучение состава снега актуально для Благовещенска в связи с тем, что в 2010 г. город отнесён к городам Российской Федерации с наибольшим уровнем загрязнения воздуха [2]. Благовещенск является административным центром Амурской области, расположен на слиянии двух крупных рек – Амур и Зея. Площадь урбанизированной территории занимает порядка 40 км² с численностью населения 214,390 тыс. чел. [5]. Снег, кристаллизационная фаза воды, при выпадении аккумулирует пылеватые частицы техногенного и природного происхождения. Изучение этих частиц с использованием минералого-геохимических методов анализа позволило получить данные о составе твёрдых фаз пылеаэрозолей воздуха над г. Благовещенск в зимний период.

Благовещенск и его окрестности расположены на юго-западной окраине Нижне-Зейской впадины, в зоне сочленения Благовещенского поднятия и Дмитриевского прогиба. Фундамент впадины сложен раннепалеозойскими и раннемеловыми интрузивными образованиями. Осадочный чехол представлен песчано-глинистыми отложениями мелового и кайнозойского возраста (рис. 1) [3].



Рис. 1. Схема геологического строения территории г. Благовещенск и его окрестностей:

1 - Голоцен. Аллювиальные пески, галечники, гравий, валуны, илы и глины (до 25 м). 2 - Неоплейстоцен. Верхнее звено. Аллювиальные пески, глины, галечники (до 30 м). 3 - Неоплейстоцен. Среднее звено. Аллювиальные глины, пески, гравий (до 26 м). 4 – Белогорская свита. Пески, глины, алевриты, прослои гравийников и галечников (до 40 м). 5 – Сазанковская свита. Каолинизированные пески и алевриты, глины, гравийники, галечники, линзы лигнитов (до 130 м). 6 – Цагоянская свита. Верхняя подсвита. Алевриты, глины, пески, песчаники, гравелиты, конгломераты (до 130 м). 7 – Цагоянская свита. Средняя и нижняя подсвита. Глины, аргиллиты, алевриты, алевролиты, пески, песчаники, линзы бурого угля и бентонитовых глин (до 290 м). 8 – Поярковская свита. Риолиты, их туфы, плагиориодациты, андезиты, базальты (до 350 м). 9- Раннемеловые интрузии. Комплекс гранодиорит-гранитовый. Вторая фаза. Граниты. 10 – Раннемеловые интрузии. Первая фаза. Гранодиориты, тоналиты, кварцевые диориты, дайки диабазов. 11 – Раннепалеозойские интрузии. Комплекс гранит-гранодиоритовый. Вторая фаза. Граниты. 12 – Раннепалеозойские интрузии. Первая фаза. Гранодиориты, плагиограниты, кварцевые диориты, диориты. 13 - Позднерифейские интрузии. Комплекс гранитовый. Граниты лейкократовые. 14 - Симоновкинская толща. Сланцы апопсаммитовые и апоалевритовые биотит-альбиткварцевые, биотиткварцевые скарноиды и сланцы по терригенно-карбонатным породам (плагиоклаз-эпидот-кварцевые, актинолит-кварцевые, актинолит-кордиерит-биотитовые), аподацитовые сланцы, метагравелиты, метапесчаники, микрокварциты (более 845 м). 15 – Зейско-Селемджинский глубинный разлом. 16 – Разрывные нарушения. 17 – Урбанизированные территории. 18 – Государственная граница. 19 – Железная дорога.

На территории г. Благовещенск в марте 2012 г. были отобраны 32 пробы снега по радиальной сетке от основного источника выбросов – Благовещенской ТЭЦ (рис. 2). Для сравнения результатов две контрольные пробы отобраны в 4 км и в 35 км севернее города с наветренной стороны. Пробы, весом от 6 до 12 кг отбирались на всю мощность снегового покрова, исключая 2 см приземного слоя. Затем снег оттаивали и фильтровали.

Минеральный состав осадка проб изучался под бинокуляром и микроскопом ПО-ЛАМ Р-211 в Институте геологии и природопользования ДВО РАН (аналитик, к.г.-м.н. Л.И. Рогулина, г. Благовещенск). Детальные исследования минерального состава твёрдого осадка снега проводились рентгенофазовым анализом в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН (аналитик, к.г.-м.н. А.А. Карабцов, г. Владивосток). Химический состав твёрдой фазы пылеаэрозолей в снеге определяли двумя методами: атомно-эмиссионным (ИСП-АЭС) и масс-спектральным (ИСП- MC) с индуктивно-связанной плазмой методами в Аналитическом сертифицированном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (аналитик, к.х.н. В.К. Карандашев, г. Черноголовка).



Рис. 2. Схема опробования снегового покрова на территории г. Благовещенск:

1 – селитебная территория, 2 – территория промышленных предприятий, 3 – Государственная граница России, 4 – железная дорога, 5 – ТЭЦ и подфакельные направления выбросов, 6 – заводы, производственные базы, 7 – отопительные котельные, 8 – места отбора снеговых проб и их номера.

В зимний период на урбанизированной территории г. Благовещенск выпадает от 0,5 до 4 г пыли на 1 м², на фоновом участке за пределами города – 0,025 г. Количество пыли в свежевыпавшем снеге селитебной зоны города составляет в среднем 0,31 г/м². Максимальная пылевая нагрузка наблюдается на территории северо-западного промышленного узла, в местах с высокой интенсивностью движения автотранспорта, а также вдоль правого берега р. Зея, где размещены основные промышленные предприятия и производственные базы.

Основную часть твёрдого осадка снега составляют частицы угля, кристаллы кварца и полевого шпата. В некоторых пробах присутствуют значимые количества светлой слюды, гидрогётита, магнитных сферул, реже кальцита (?). В знаковых количествах отмечаются амфиболы и пироксены, а также силикатные сферулы, семена и сухая биомасса растений, техногенное стекло и металлическая стружка (табл. 1).

Пробы снега с осадком чёрного цвета отобраны вблизи (несколько сотен метров) ТЭЦ и одной из котельных города. Осадок чёрного цвета на 62-75% состоит из тонких обломков угля. В тёмно-сером осадке из пробы, отобранной на значительном (2-3 км) расстоянии от ТЭЦ и котельных, преобладают кварц и полевой шпат, а количество частиц угля снижается до 5-12%.

Таблица 1

Национование моторионе	H	Номера проб, содержание в %							
паименование материала	Ам-28	Ам-1	Ам-11	Ам-16					
Уголь	75	62	12	5					
Кварц	13	9	42	94					
Полевой шпат каолинизированный	11	24	37	1					
Слюды светлые	-	ед. зн.	6	-					
Гидрогётит	ед. зн.	4	-	ед. зн.					
Кальцит (?) «обожжённая известь»	-	ед. зн.	1	-					
Амфибол	-	ед. зн.	-	-					
Пироксен	-	ед. зн.	-	-					
Магнитные сферулы	1	1	2	ед. зн.					
Силикатные сферулы	-	-	ед. зн.	ед. зн.					
Сумма	100	100	100	100					

Минеральный состав твёрдого осадка снега г. Благовещенск

Примечание: «-» - не обнаружено; ед. зн. - единичные знаки.

Микрочастицы угля в пробах встречаются двух разновидностей: блестящие со слоистой структурой и матовые с микрозернистой структурой, которые при лёгком надавливании рассыпается в пыль. При обработке проб частицы угля уходят в электромагнитную, а частично и в магнитную фракции, что нетипично для угля. Гидрогётит проявляет магнитные и электромагнитные свойства. Он имеет ксеноморфную, пластинчатую и призматическую формы, вероятно, образован по тёмноцветным минералам. Полевые шпаты интенсивно каолинизированы, но некоторые зёрна сохранили отчётливые полисинтетические двойники. Кальцит встречается в виде белых непрозрачных зёрен.

При ренгенографическом исследовании проб были установлены фазы природного и техногенного происхождения. Осадок подавляющего большинства проб состоит из минеральных фаз природного генезиса: кварца, анортита, микроклина, альбита, относящихся к классу силикатов, группе полевых шпатов. Из техногенных минералов в твёрдом осадке снега в единичных пробах обнаружены амальгама магния, селенид рубидия и молибдена.

Сравнительный анализ содержания породообразующих оксидов и рудных элементов в твёрдом осадке с разным содержанием частиц угля показал следующее (табл. 2).

Таблица 2

Мо	Кол-во		Содержание, вес. %								
л <u>∘</u> пробы	частиц угля, %	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P_2O_5	S _{общ.}
Ам-28	75	13.0	6.0	1.1	6.2	0.42	1.2	0.65	0.24	0.11	0.24
Ам-1	62	14.1	6.0	1.1	6.2	0.48	1.5	0.94	0.26	0.10	0.22
Ам-11	12	13.3	2.4	0.75	3.7	0.40	2.8	2.1	0.10	0.14	0.05
Ам-16	5	9.8	2.1	0.5	2.4	0.28	2.7	1.9	0.07	0.13	0.05

Состав породообразующих оксидов в твердом осадке снега

С увеличением в пробах количества угольных частиц происходит отчётливое возрастание содержания породообразующих оксидов (вес. %): CaO (от 2.1 до 6.0) и Fe₂O₃ (от 2.4 до 6.2), MgO (от 0.5 до 1.1), TiO₂ (от 0.28 до 0.42), MnO (от 0.07 до 0.24), а также

серы (от 0.05 до 0.24). Одновременно в пробах перманентно уменьшается содержание (вес. %) – K_2O (с 2.7 до 1.2), Na_2O (1.9 до 0.65) и P_2O_5 (с 0.13 до 0.11).

Концентрация рудных элементов-примесей также возрастает в твёрдом осадке, обогащённом углём (в г/т): никеля (от 20 до 93), цинка (от 209 до 395), свинца (от 57.3 до 71.3), серебра (от 0.08 до 0.24), мышьяка (от 5.7 до 14.1), урана (от 1.8 до 4.6), вольфрама (от 2.2 до 6.1). Содержания ртути, сурьмы и олова существенно не меняются (табл. 3).

Таблица 3

N⁰	Кол-во		Содержание, г/т									
пробы	угля, %	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	W	Ag	As	Sb	Hg	U
Ам-28	75	93.0	54.4	394	71.3	3.4	6.1	0.24	14.1	3.7	0.068	4.6
Ам-1	62	80.4	48.2	413	61.3	3.2	3.3	0.12	10.1	2.9	0.075	4.2
Ам-11	12	36.0	46.8	203	40.2	1.9	3.5	0.11	11.0	2.5	0.12	2.7
Ам-16	5	20.0	64.1	209	57.3	3.1	2.2	0.08	5.7	3.3	0.06	1.8
КЛ	арк*	9.0	15.0	18.0	6.8	0.79	1.3	0.09	7.6	0.84	0.10	2.9

Содержание рудных элементов-примесей в твёрдом осадке снега

*- кларк элементов для бурых углей по [4].

По отношению к кларковым содержаниям этих элементов в бурых углях, наблюдается существенное увеличение в пробах, обогащенных угольной пылью содержаний никеля, меди, цинка, свинца, олова, вольфрама, серебра, мышьяка, сурьмы и урана. Ртуть содержится в концентрациях близких к кларку. Золото обнаружено в одной пробе (Ам-8) в количестве 0.041 г/т. В других 33 пробах содержание его ниже чувствительности анализа (0.03 г/т).

Проведённые геохимические исследования твёрдого осадка снегового покрова г. Благовещенск показали, что урбанизированная территория города в зимний период испытывает на себе существенную нагрузку в виде твёрдофазных выпадений техногенного и природного происхождения. По составу выделяются две основных разновидности выпадений: 1) преимущественно органическая с преобладанием частиц угля, источником которых являются ТЭЦ и котельные, 2) минеральная с преобладанием кварца и полевого шпата, источником которых являются песчаные пляжи, карьерные выработки, строительные площадки города и др. Частицы угля в твёрдом осадке снега являются основными концентраторами токсичных и радиоактивных элементов.

Исследования проведены по теме НИР № 01201262055 «Зонирование урбанизированных территорий по данным литогеохимической и снеговой съёмок (на примере г. Благовещенска Амурской области)».

- 1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 г.». М.: Министерство природных ресурсов и экологии РФ, 2011. С. 5.
- 2. Кузьменко С.П. Государственная геологическая карта СССР масштаба 1:200000, серия Амуро Зейская, лист М-52-XIV (Благовещенск). 1983.
- 3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УРО РАН, 2006. 538с.
- 4. http://amurstat.gks.ru/digital/default.aspx

ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ ОКЕАНИЧЕСКИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ (13°с.ш., САХ)

Моргунова И.П., Петрова В.И., Литвиненко И.В., Черкашёв Г.А.

ФГУП "ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга, г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: inik@list.ru

Аннотация. Были изучены особенности группового и молекулярного состава рассеянного органического вещества (РОВ) разнофациальных донных осадков гидротермального поля Семенов (13° с.ш., САХ). Было установлено, что состав и уровень зрелости РОВ гидротермально преобразованных рудоносных и металлоносных отложений существенно отличается от карбонатных осадков района исследования, что обусловлено изменениями физико-химических условий среды и повышенной биологической продуктивностью гидротермальных областей.

TRANSFORMATION OF THE ORGANIC MATTER IN CONDITIONS OF THE OCEANIC HYDROTHERMAL ZONES (MAR, 13°N)

Morgunova I.P., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Cherkashev G.A.

VNIIOkeangeologia named after I.S. Gramberg, Saint Petersburg, Russia, E-mail: inik@list.ru

Features of the group and molecular distribution of the dispersed organic matter (DOM) of different facial bottom sediments from the hydrothermal field Semyenov (MAR, 13°N) were studied. The identified difference in DOM composition and its transformation degree of hydrothermally influenced ore-bearing and metalliferous sediments of the studied area is due to the changes of physical and chemical environmental conditions and high biological productivity of hydrothermal zones.

Разгрузка высокотемпературных флюидов в зонах срединно-океанических хребтов сопровождается образованием рудных построек, состоящих преимущественно из сульфидов цветных металлов и железа, скоплений сульфатов, силикатов, карбонатов и гидроокислов. Интерес к изучениею рассеянного органического вещества (POB) металлоносных и рудоносных осадков, обнаруженных вблизи таких построек, связан с обнаружением в них уникальных хемолитоавтотрофных организмов, способных жить в экстремальных условиях среды (pH, Eh, T°, P) и активно использующих в своём метаболизме органические и неорганические гидротермальные компоненты [1, 2].

Объектами исследования послужили пробы донных осадков, отобранные в 2009 г. в 32-ой совместной экспедиции «ПМГРЭ» и «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга» (НИС «Профессор Логачёв») на гидротермальном рудном узле Семёнов, расположенном в районе Срединно-Атлантического хребта (13°с.ш.). Узел представляет собой кластер из пяти месторождений массивных руд и в целом считается неактивным, поскольку процесс разгрузки гидротермального флюида и присутствие гидротермальной биоты были установлены только на одном его участке [3].

Структура осадочной толщи, непосредственно перекрывающей рудное тело, представляет собой «слоёный пирог» из последовательно сменяющих друг друга минеральных типов отложений [4]. Было проведено изучение РОВ осадков, относящихся к двум типам разреза: *нормальному*, представленному преимущественно биогенными сильно карбонатными осадками (CaCO₃ \geq 50%, ст. 6, 31, 332) и *аномальному*, сложенному чередующимися бескарбонатными рудными (0≤CaCO₃<10%) и слабо карбонатными металлоносными (10%≤CaCO₃<50%) осадками (ст. 342, 362, 368).

Содержание С_{орг} в отложениях *с нормальным типом разреза* достигает 0.9 % возможно, за счёт вклада местного биогенного OB и благоприятных условий его фоссилизации (рис. 1). В групповом составе битумоидов содержание масел не превышает 33% (Σ УВ~12÷23 мкг/г осадка). При этом количество высококонденсированных и гетероциклических соединений – смол и асфальтенов в них весьма велико (до 85%), что свидетельствует о значительной диагенетической трансформации OB и согласуется с низким содержанием растворимых компонентов (OOB~99%) и хлороформного битумоида (Ахл=0.2÷0.6 % в OB, β≤0.6).

Геохимические характеристики осадочных отложений с аномальным типом разреза менее однородны (рис. 1). Общей тенденцией является умеренное содержание C_{opr} (до 0.5%), при этом битуминозность и содержание УВ в осадке варьирует от минимальных до очень высоких значений (β =0.5÷9, Σ УВ=6÷324 мкг/г осадка). Особенно заметны различия в групповом составе и уровне трансформации РОВ (ООВ от 89 до 98%) чередующихся серых рудоносных и рыжих металлоносных прослоев осадков.

Сероцветные прослои рудоносного осадка характеризуются пониженным содержанием Сорг (<0.1%), битумоидов (Ахл \leq 1.5% в OB, β ~1), в хлороформном битумоиде доминируют смолы, а ООВ составляет 94÷97%, что указывает на значительный уровень трансформации РОВ. Перекрывающие их коричнево-рыжие прослои, напротив, обогащены маслами, содержание которых преобладает в групповом составе битумоида. Уровень трансформации РОВ этих интервалов сравнительно низок (ООВ = 89÷94%), а битуминозность повышена (Ахл до 9% в OB, β =4÷9), что может быть связано с преобразованием биогенного OB, в изобилии поступающего в осадок в сходные периоды гидротермального цикла.



Рис. 1. Распределение основных геохимических параметров РОВ типовых разрезов донных отложений гидротермального поля Семенов

Молекулярные характеристики РОВ осадков согласуются с вариациями его группового состава. Так, распределение н-алканов (m/z 71) в отложениях с *нормальным* типом разреза можно охарактеризовать, как бимодальное, с выраженной гидробионтной составляющей ($H-C_{15\div19}/H-C_{27\div31}\sim0.5\div1.6$) (рис. 2, а), при этом их содержание не превышает 2700 нг/г осадка. Наличие на отдельных интервалах максимумов в области $H-C_{22}$ ÷ $H-C_{26}$, указывает на периодическое поступление в осадок свежего бактериального ОВ. Уровень трансформации высокомолекулярных терригенных компонентов значительно ниже, чем низкомолекулярных гидробионтных (OEP $C_{27\div31}=2\div4.2$ и OEP $C_{17\div19}\sim1$ соответственно). По разрезу сохраняются преимущественно слабо-восстановительные и нейтральные условия среды (Пр/Фит=0.8÷1), а общий уровень преобразования РОВ можно оценить, как значительный (CPI~1÷2) [5].

Распределение гопанов (m/z 191, рис. 2, в) и стеранов (m/z 217, рис. 2, г) в РОВ осадков с *нормальным* разрезом также мало изменяется, а их суммарные содержания минимальны для района исследования (Σ стеранов = 0÷35 нг/г), что свидетельствует о незначительном вкладе ОВ бактериальных (гопаны) и эукариотических (стераны) источников в состав РОВ [5]. Общий уровень трансформации РОВ, идентифицируемый по соотношениям изомерных форм обнаруживаемых в следовых количествах гомогопанов и холестанов, достаточно высок и указывает на его преимущественно гидробионтное происхождение (Ts/Tm~0.7÷1, C₃₁₋₃₂(S/S+R)=0.3÷0.6, C₂₇/C₂₉ααα≥0.5).



Рис. 2. Распределение н-алканов в РОВ осадков с нормальным (а) и аномальным (б) типом разреза. Масс-фрагментограммы молекулярных маркеров: гопанов – m/z 191 (в) и стеранов – m/z 217 (г) в РОВ осадочных разрезов нормального и аномального типа; ПАУ (фенантрен – m/z 178, метил-фенантрен – m/z 192, флуорантен, пирен – m/z 202) в РОВ рудоносных (д) и металлоносных (е) осадков с аномальным типом разреза

Полиароматические углеводороды являются минорной составляющей в составе РОВ осадков с *нормальным* разрезом и представлены преимущественно фенантреном и его метил-гомологами, а также флуорантеном и пиреном, величины соотношений которых Фен/(Фен+С1-Фен) и Флу/Σ202 не превышают 0.7, что при отсутствии переконденсированных структур указывает на преимущественно нафтидогенный источник их образования.

В осадках с аномальным типом разреза содержание н-алканов варьирует от 261 в рудоносных до 5190 (нг/г осадка) в металлоносных. Наблюдаемые различия уровня преобразования гидробионтной составляющей РОВ для верхнего и нижнего слоёв рудоносных осадков (OEP~0.1 и OEP~1, соответственно) может указывать на изменения физико-химических (температурных) условий гидротермального процесса в соответствующие периоды осадконакопления. На всех интервалах отмечается увеличение концентрации н-алканов с длиной углеводородной цепи $h-C_{22}$ ÷ $h-C_{26}$, что указывает на активные процессы бактериальной деятельности в осадке, при этом в зависимости от условий среды в их составе доминируют чётные или нечётные гомологи. Пик алкана $h-C_{35}$, не обнаруженный в осадках с нормальным типом разреза, указывает на процессы термокаталитической конденсации РОВ (рис. 2, б).

Распределение гопанов и стеранов типично для диагенетически зрелого вещества. Минимальное содержание цикланов отмечено в сероцветных рудоносных отложениях, максимальное – в металлоносных, что обусловлено, скорее всего, ростом бактериальной активности, или благоприятными для сохранения биогенного ОВ условиями среды (рис. 2, в, г). В составе гопанов доминирует C₃₀-норгопан (C₃₀/C₂₉≥1.4), стераны представлены в основном наиболее устойчивыми $\alpha\beta\beta$ S-изомерными формами. Соотношение изомеров гомогопанов и стеранов, присутствие хейлантанов, гомопрегнана и прегнана в пробах подтверждают высокий уровень зрелости биогенного OB (C_{31,32}(S/S+R)~0.6, Ts/Tm~0.5, C_{27,28,29} $\alpha\alpha\alpha$ (S/S+R)~0.3÷0.6).

Состав ПАУ погруженных отложений с аномальным типом разреза практически не отличается от такового для других осадков гидротермального поля Семенов. При этом вариации их содержания по разрезу (от 0 до 1100 нг/г осадка), указывают, повидимому, на благоприятные для их формирования условия среды (рис. 2, д, е).

Таким образом, можно заключить, что несмотря на общий значительный уровень преобразования РОВ, формирование углеводородной составляющей гидротермальных осадков существенно отличается от таковой для литифицированных карбонатных осадков пелагиали, что обусловлено преде всего наличием дополнительных источников поступления биогенного ОВ и физико-химических условий среды, благоприятствующих процессам его ускоренной трансформации.

- 1. Виноградов М.Е., Верещака А.Л. Экосистемы Атлантических гидротерм. М: Наука, 2006. 347 с.
- 2. Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. Гидротермальный рудогенез океанского дна. Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН. М.: Наука, 2006. 527 с.
- Cherkashev G., Poroshina I., Stepanova T. et al. Seafloor Massive Sulfides from the Northern Equatorial Mid-Atlantic Ridge: New Discoveries and Perspectives // Marine Georesources and Geotechnology. 2010. V. 28. P. 222-239.
- Русаков В.Ю., Шилов В.В., Рыженко Б.Н. и др. Основные черты структуры гидротермально-осадочного разреза на примере рудного узла «Семенов» (13°30'-13°31' с.ш., САХ) // Материалы XIX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. 2011. Т.2. С. 186-190.
- Peters K., Walters C.C., Moldowan J. The biomarker guide, 2nd ed. Cambridge University press. 2005. V.2. P. 472-1155.

НОВЫЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ТИП ОЗЕРНЫХ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Никандров А.С.¹, Щербакова Е.П.², Никандров С.Н.¹

¹ ИГЗ УрО РАН, г. Миасс, Россия, E-mail: *nik@ilmeny.ac.ru*, ² ИМин УрО РАН, г. Миасс, Россия, E-mail: *founds@ilmeny.ac.ru*

Кратко охарактеризованы особенности химизма железо-марганцевые образований (ЖМО) из различных пресноводных озер. Показано, что ЖМО из озера Большое Миассово (Южный Урал, Россия) отличаются от всех остальных озерных ЖМО крайне высокими величинами Mn/Fe, что позволяет рассматривать их в качестве самостоятельного геохимического типа.

NEW GEOCHEMICAL TYPE OF LAKE FERROMANGANESE NODULES

Nikandrov A.S.¹, Shcherbakova E.P.², Nikandrov S.N.¹

¹ Ilmensky State Reserve UB RAS, Miass, Russia, E-mail: *nik@ilmeny.ac.ru*, ² IMin UB RAS, Miass, Russia, E-mail: *founds@ilmeny.ac.ru*

Chemical details of the freshwater ferromanganese nodules (FMN) world-wide are shortly characterized. FMN of the Bol'shoe Miassovo Lake (South Ural, Russia) are distinguished by extremely large values of Mn/Fe and this fact allows to suppose them as new geochemical type of the lake FMN.

Железо-марганцевые образования (ЖМО) – важнейший компонент донных отложений пресноводных озер – известны практически на всех континентах, от Северной Америки и Европы до Африки и Австралии [1-3, 5-11]. В странах Скандинавии и на Северо-Западе России озерные ЖМО или так называемые озерные и болотные руды издавна использовались как источники железа для нужд металлургической промышленности [3, 5]. В настоящее время внимание исследователей больше сконцентрировано на той роли, которую озерные ЖМО играют в геохимических циклах различных металлов в качестве их временных депонентов или постоянных аккумуляторов [1-3, 6-11].

Выделяются две группы озер – носителей ЖМО. К первой относятся озера Северной Америки (США, Канада) и Северной Европы, которые локализуются, главным образом, в областях древних кристаллических щитов и имеют в основном ледниковоэрозионное происхождение. В таких водоемах весьма разнообразные по своей морфологии ЖМО (каймы на обломках пород гранитного состава, дисковидные и веретенообразные нодули, собственно конкреции) имеют размеры от первых сантиметров до первых дециметров и сосредоточены на глубинах, не превышающих 8-11 м. Характерными особенностями их химического состава являются высокие содержания железа и низкие – марганца; Mn/Fe в основном колеблется в интервале 0.09- 0.90 [3, 5-10] и крайне редко превышает единицу [8]. Набор микроэлементов в таких ЖМО определяется как естественной геохимической спецификой площади водосбора, так и техногенной составляющей.

Представителями второй группы являются озера Байкал и Малави (Центральная Африка), расположенные в рифтовых зонах [1, 2, 11]. В оз. Малави ЖМО встречаются на глубинах до 160 м; в оз. Байкал – до 500 м [1, 11]. Среди байкальских ЖМО выделяют

два самостоятельных типа: мелководные, распространенные на подводных возвышенностях до глубин 100-200 м по всей акватории озера и глубоководные, обнаруженные на глубинах 450-510 м [1]. Мп./Fe для ЖМО первого типа варьирует от 0.006 до 0.2; ЖМО второго типа отличаются более высокой марганцовистостью (Mn/Fe – 0.62-1.07, а также высокими содержаниями бария и ванадия [1,2]. Аналогичное явление отмечается также и для конкреций из озера Малави и объясняется дополнительным привносом вещества из гидротермальных источников [11].

Особое место среди озерных железо-марганцевых образований занимают ЖМО из оз. Большое Миассово (Ильменские горы, Южный Урал), которые несут на себе черты как первой, так и второй групп [4]., С одной стороны, подобно ЖМО первой группы, они локализуются на глубинах не более 5-8 м и чрезвычайно разнообразны морфологически [6-8, 10]. С другой стороны, характерные черты их геохимии и минералогии, в частности, очень высокие содержания бария, титана и ванадия больше свойственны глубоководным ЖМО [1, 2, 9, 11]. Однако существует еще одна деталь, которая резко отличает железо-марганцевые образования из оз. Большое Миассово как от мелководных, так и от глубоководных озерных ЖМО – повышенные содержания марганца и крайне высокие показатели Мп/Fe, иногда на порядок превышающие аналогичные величины для всех остальных озерных ЖМО (табл. 1). Это обстоятельство позволяет выделить миассовские ЖМО в отдельный геохимический тип озерных железо-марганцевых образований, который по необходимости может быть использован промышленностью в качестве источника марганца.

Таблица 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9				
	Макрокомпоненты, %												
Fe	3.21	30.39	15.62	31.58	8.49	16.60	16.70	40.20	32.50				
Mn	18.94	1.28	11.18	9.91	7.66	33.00	26.60	15.70	17.00				
Mn/Fe	5.90	0.04	0.72	0.31	0.90	1.99	1.59	0.39	0.52				
Микрокомпоненты, ppm													
Ti	35513	3500	3300		I	_		_	-				
Sr	199	250	573	-	100	_	-	_					
Ba	34500	3300	8167	1972	5408	—	-	_	-				
Cu	31	48	497	-	8.20	14	7	10					
Ni	-	307	1680	111	-	296	112	95	40				
Со	-	148	277		52.3	196	221	135	230				
V	7610	323	420		I	_		_	-				
Pb	-	26	47	31	-	26	27	24	27				
Zn	44	138	342	561	140.3	1665	475	250	50				
Cr	-	40	_	114	_	_		_	_				
As	16	_	_	_	143	_	_	_	_				

Средние содержания металлов в ЖМО из пресноводных озер

1 – Большое Миассово; 2-3 – Байкал: 2 – мелководные ЖМО [1], 3 – глубоководные ЖМО [2]; 4 – Коннектикут Лэйк, США [6], 5 – Мичиган, США [7], 6-8 – озера Новой Шотландии, Канада: 6 – Гранд Лэйк, 7 – Шип Харбор Лэйк, 8 – Моск Лэйк [9]; 9 – озера Швеции [9]. Прочерк – нет данных.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-45-2051.

- 1. Амиржанов А.А., Пампура В.Д., Пискунова Л.Ф., Карабанов Е.Б. Геохимические типы железо-марганцевых конкреций озера Байкал // Докл. АН. 1992. Т. 326. № 3. С. 530–534.
- 2. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Авилова Е.В. О минеральном составе железо-марганцевых конкреций озера Байкал // Докл. АН. 2009. Т. 426. № 2 С. 207–211.
- 3. Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П. Условия образования железо-марганцевых конкреций в донных отложениях озер в пределах Балтийского кристаллического щита // Геохимия. 2007. № 6. С. 680–684.
- Никандров А.С., Корнилов Ю.Б., Мороз Т.Н., Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н. Новые данные о железо-марганцевой минерализации озера Большое Миассово // Металлогения древних и современных океанов-2012. Тез. докл. Миасс: ИМин УрО РАН, 2012. С. 98–100.
- 5. Обручев В.А. Рудные месторождения. Л.-М., 1935. 596 с.
- Asikainen C.A., Werle S.F. Accretion of ferromanganese nodules that form pavement in Second Connecticut Lake, New Hampshire // PNAS (Proceedings of National Acad. Sci. USA). 2007. V. 104. № 45. P. 17579–17581.
- 7. Edgington D.N., Callender E. Minor element gechemistry of Lake Michigan ferromanganese nodule // Earth Planet.Sci. Letters.1970. № 8. P. 97–100.
- 8. Harris R., Troup A. Chemistry and origin of freshwater ferromanganese concretions // Limnol. Oceanogr. 1970. V. 15. № 5. P. 702–712.
- Manceau A., Kersten M., Marcus M.A., Geoffroy N., Granina L. Ba and Ni speciation in a nodule of binary Mn oxide phase composition from Lake Baikal // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. № 7. P. 1967–1981.
- Sommers M.G., Dollhopf M.E., Douglas S. Freshwater ferromanganese stromatolites from Lake Vermillon, Minnesota: Microbial Culturing and Environmental Scanning Electron Microscopy Investigation // Geomicrob.J. 2002. V. 19. P. 407–427.
- Williams T.M., Owen R. B. Geochemistry and origins of lacustrine ferromanganese nodules from the Malawi Rift, Central Africa // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. № 7. P. 2703– 2712.

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНОПОДОБНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ РУБЦОВСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (ГОРНЫЙ АЛТАЙ)

Павловская А.В.

ТГУ, г. Томск, Россия, E-mail: alischka@sibmail.com

Характерной особенностью Рубцовского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) является широкое развитие глинистых образований в пределах всего месторождения. Глинистые минералы являются постоянными компонентами как первичных сульфидных, так и окисленных руд месторождения. Входя в состав агрегатов первичных сульфидных руд, они в зависимости от конкретного минерального вида могут оказывать влияние на их технологические свойства, подчас резко ухудшая качество руд. Кроме того, будучи хорошими адсорбентами, глинистые минералы могут содержать в своем составе примеси, в том числе промышленно важные, которые станут выводиться вместе с глинистыми минералами в процессе обогащения руд, вызывая их неизбежные потери, с которыми не имеет смысла бороться обычными методами. Это обуславливает актуальность исследования состава глинистых образований.

X-RAY LUMINESCENT PROPERTIES CLAY FORMATIONS OF THE RUBTSOVSK ORE REGION (RUDNY ALTAI)

Pavlovskaya A. V.

TSU, Tomsk, Russia, E-mail: alischka@sibmail.com

The Rubtsovsk pyrites-polymetallic deposit (Rudnyi Altai) is characterized by the wide occurrence of clay formations throughout the whole deposit. The clay minerals are permanent components both of the sulfide primary ores and of oxidized ores of the deposit. Entering into the composition of the sulfide primary ores aggregates, they can influence, depending on the concrete type, the technological properties and sometimes deteriorate the quality of ores. Besides, as good adsorbents, the clay minerals may have admixtures, including those industrially significant, in their composition. In the ores benefication process, they will be removed together with clay minerals, resulting in their inevitable loss not to be prevented by usual methods. This defines the actuality of the study on the composition of the clayey formations.

Рубцовское, Захаровское, Степное и Таловское месторождения входящие в состав Рубцовского рудного района характеризуются широким развитием эндогенных и гипергенных глиноподобных образований как в зоне окисления, так и в первичных рудах. Обычно эти образования входят в состав рудных агрегатов, оказывая влияние на их технологические свойства [2]. Внешне все они очень сходны, образуя рыхлые агрегаты, обычно светлой окраски, нередко с сероватым, зеленоватым, коричневатым оттенками. При изучении таких образований установлено, что зачастую они имеют сложный минеральный состав, и включают не только собственно глинистые минералы (каолинит, диккит, галлуазит), но и гидрослюды (иллит) и минералы класса сульфатов (алунит, осаризаваит).



Рис. 1. Полоса свечения диккита с максимумом 360 нм (рентгенолюминесцентный анализ).

Идентификация видового состава таких глиноподобных образований предполагает привлечение современных методов исследования вещества. Минеральные фазы глиноподобных образований Рубцовского месторождения определены по результатам рентгенофазового (рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO) (табл. 1), рентгенолюминесцентного (установка на базе монохроматора МДР-12), термического (STA 409 PC LUXX) анализов и растровой электронной микроскопии и микроанализа (на базе электронного микроскопа VEGAII LMU).

Таблица 1

Минерал,	Основные линии	Основные линии
химическая формула [1]	рентгенограммы	рентгенограммы по Михееву[3]
каолинит	7,15 ₁₀ 3,57 ₈ 2,36 ₈ 1,71 ₈ 1,29 ₆ 1,24 ₆	$7,15_{10}$ $3,57_{10}$ $2,33_{9}$ $1,78_{6}$ $1,28_{6}$
Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	4,445	
диккит	7,18 ₁₀ 3,59 ₇ 4,13 ₆ 2,33 ₆ 3,80 ₄	$7,24_{10}$ $3,59_8$ $2,35_8$
Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈		
галлуазит	4,41 ₁₀ 7,62 ₅ 3,62 ₅ 2,56 ₄ 2,50 ₄ 2,40 ₄	4,41 ₁₀ 3,62 ₆ 2,57 ₇ 1,48 ₁₀
Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	2,354 1,484	
иллит	$10,00_{10} \mathbf{4,\!48}_9 \mathbf{3,\!33}_9 \mathbf{2,\!61}_6 \mathbf{1,\!53}_6$	$9,98_{10}$ $4,45_{10}$ $3,35_{10}$ $2,56_8$
$K_{<1}Al_{<2}[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2*nH_2$		
0		
алунит	2,98 ₁₀ 4,95 ₆ 3,50 ₅ 1,90 ₅	$2,97_{10}$ $4,91_7$ $3,48_8$ $1,89_{10}$
$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$		
осаризаваит	3,00 ₁₀ 5,75 ₈ 3,52 ₆ 2,87 ₅ 2,84 ₅ 1,92 ₅	
Pb(Al2Cu)(SO4)2(OH)6	1,505	

Результаты рентгенофазового анализа

Для диагностированных минералов проведены рентгенолюминесцентные исследования. Согласно предварительным результатам рентгенолюминесцентных свойств в УФ диапазоне длин волн. Можно достоверно можно диагностировать диккит, для которого характерна полоса свечения в диапазоне 300-400 нм с максимумом 360 нм (рис. 1). В диапазоне 250-400 нм возникает меньшее по интенсивности свечение, отвечающее галлуазиту (максимум 350 нм) и алуниту (максимум 310 нм). Предполагается провести дальнейшие исследования рентгенолюминесцентных свойств в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн (до 900 нм) глиноподобных образований.

Полученные результаты дают основание надеяться, что рентгенолюминесцентные свойства можно использовать при определении минерального состава глиноподобных образований. Чувствительность рентгенолюминесцентного метода, его экспрессность и простота пробоподготовки, делают его перспективным при изучении глиноподобных образований не только месторождений Рубцовского рудного района, но и собственно глинистых минералов других объектов.

- 1. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: учебное пособие. М.: КДУ, 2008. 721 с.
- Доронин А.Я., Чинаков И.Г. Отчет о геологоразведочных работах на Рубцовском полиметаллическом месторождении за 1970-1974 гг. с подсчетом запасов на 1.01.1975 г. (Алтайский край, Рубцовский район). – Новокузнецк, 1975. 195 с.
- 3. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Недра, 1957. 863 с.
БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СЪЕМКИ В ЭКОЛОГО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Подлипский И.И.

СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: primass@inbox.ru

Важнейшим фундаментальным и прикладным средствами исследования в экологической геологии (и в экологии в целом), базирующимися на группе биогеохимических методов, являются биоиндикация и биотестирование.

Аккумулятивная биоиндикация, или исследование химического состава сред, являющихся сорбентами токсикантов из окружающей среды – один из широко используемых методов изучения качества окружающей среды.

BIOGEOCHEMICAL METHODS OF SHOOTING IN EKOLOGO-GEOLOGICAL RESEARCHES

Podlipsky I.I

SPbU, Saint-Petersburg, Russia, E-mail: primass@inbox.ru

The major fundamental and applied means of research in ecological geology (and in ecology as a whole), based on group of biogeochemical methods, are bioindication and biotesting.

Accumulative bioindication, or research of a chemical composition of the environments being sorbents of toksikant from environment – one of widely used methods of studying of quality of environment.

Биогеохимический метод геологической съемки крупных масштабов (1:50 000, 1:25 000) относится к косвенным методам исследования закономерностей распределения химических элементов в горных породах. Сущность биогеохимического метода состоит в установлении геохимических и металлогенических характеристик горных пород (грунтов) на основе анализа особенностей распространения химических элементов в растениях.

Биогеохимический и геоботанический методы до последнего времени находились в состоянии теоретического обоснования и методической разработки. Опыт применения биогеохимического метода к поискам рудных полезных ископаемых в комплексе геолого-поисковых работ в различных природных условиях на территории РФ и за рубежом показал их перспективность как поисковых методов [47]. Кроме того, были получены и некоторые основания для рекомендаций об использовании биогеохимической информации при решении ряда эколого-геологических задач, возникающих при съемках крупных масштабов.

Теоретической основой биогеохимического метода служит возникшая на стыке геологических и биологических наук самостоятельная ветвь геохимии – биогеохимия, занимающаяся изучением химического состава живых организмов вообще и растений в частности и изучением участия живого вещества и продуктов его разложения в процессах миграции, рассеяния и концентрации химических элементов.

Основы теории биогеохимического метода геологических исследований и научное его обоснование изложены в трудах В.И. Вернадского, А.П. Виноградова,

А.Е. Ферсмана, В.В. Докучаева, В.Р. Вильямса, К.К. Гедройца, К.А. Тимирязева, Д.М. Прянишникова, Б.Б. Полынова, А.И. Перельмана, Н.А. Максимова, Я.В. Пейве, М.Я. Школьника, Д.А. Сабинина и др. [30].

Методика проведения биогеохимических исследований в целях поисков рудных полезных ископаемых, а также закономерности распространения и поведения химических элементов в растениях изложены в работах [17, 29]: М.А. Глазовской, Л.И. Грабовской, М.М. Ермолаева и др., А.Л. Ковалевского, В.В. Ковальского, Х.Л. Кэннон, Д.П. Малюги, В.В. Поликарпочкина и Р.Т. Поликарпочкиной, К. Ранкама, С. Тиссена, С.М. Ткалича, Г.В. Уоррена и Р.Е. Делаво, М.Д. Скарлыгиной-Уфимцевой и др., Е.Г. Шаховой, Х.Е. Хобса и Дж.С. Уэбба и др.

Биогеохимический процесс обращения химических элементов в почво-грунтах, наземных растениях и живых организмах имеет следующий порядок: порода—почвогрунт—растения—животные—почво-грунт. Важным звеном в этой системе, обеспечивающим дальнейший ход биогеохимических процессов, является почва и, в особенности, ее гумусовый слой. Поэтому в эколого-геологических исследованиях биогеохимическая съемка применяется только совместно с геохимической [29].

Важнейшим фундаментальным и прикладным средствами исследования в экологической геологии (и в экологии в целом), базирующимися на группе биогеохимических методов, являются биоиндикация и биотестирование.

Биоиндикация – это использование хорошо заметных и доступных для наблюдения биологических объектов¹ с целью определения компонентов менее легко наблюдаемых (например, различных воздействий или загрязнителей) [53]. Первые (биологические объекты животного или растительного происхождения) называются индикаторами, вторые (факторы воздействия или различные загрязнители) – индикатами. Слово био-индикация образовано от греческого *bios* – жизнь и латинского *indicare* – указывать.

Преимущества живых индикаторов состоят в том, что они:

 – суммируют все биологически важные данные об окружающей среде; отражают ее состояние в целом;

 – устраняют трудную задачу применения дорогостоящих и трудоемких физических и химических методов для измерения биологических параметров;

- вскрывают скорость происходящих в природной среде изменений;

 – указывают пути и места скопления в экологических системах различного рода загрязнений;

 – позволяют судить о степени вредности тех или иных веществ для живой природы и человека;

 – дают возможность контролировать действие многих, синтезируемых человеком соединений; помогают нормировать допустимую нагрузку на экосистемы.

Основой биоиндикации является теснейшая взаимосвязь и взаимообусловленность всех явлений природы. Она представляет собой частный случай приложения идей В.В. Докучаева о связи всех элементов условий среды с решением практических задач. В.В. Докучаевым было развито представление о почве как об особом естественноисто-

¹ Под биологическими объектами понимаются любые биологические системы на различных уровнях организации живой материи (молекулы органических веществ, клетки, ткани, органы, организмы, популяции, виды, группировки, сообщества организмов), с включением при необходимости костных компонентов (биогеоценозы, почвы, ландшафты) [14].

рическом образовании. По его определению, "почвой следует называть дневные или наружные горизонты горных пород, естественно измененные совместным влиянием воды, воздуха и различного рода организмов". Особенно четко проявляются взаимообусловленные связи почвенного и растительного покрова. В.В. Докучаевым был сформулирован "закон постоянства взаимоотношений между почвой и обитающими на ней растительными организмами как во времени, так и в пространстве". Глубокие связи между почвой, породой и растительностью изложены в трудах П.А. Костычева. Отсюда и возникла возможность устанавливать по растительности компоненты, особенности почвы и ландшафта в целом. Примеры практического использования индикаторов почв приведены Ф.И. Рупрехтом [46]. В связи с этим одним из первых направлений в биоиндикации была индикационная геоботаника. Из теоретических, обобщающих работ по биоиндикации первой наиболее фундаментальной и выдающейся была сводка Ф. Клементса [55]. Эта работа положена в основу учения о растительных индикаторах.

Значительный интерес представляют работы по использованию растительности как показателя климата Берг Л.С. [1], Ильинский А.П. [18]; типов леса Погребняк П.С. [36, 37], Сукачев В.Н. [50], Каяндер А.К. [19], Воробьев Д.В. [10], Сибирякова В.Д., Вернандер Т.Б. [49]; уровня залегания грунтовых вод Отоцкий П.В. [34], Востокова Е.А. [11], Викторов С.В. [3-6]. Идеи В.И. Вернадского, Б.Б. Полынова [41], А.П. Виноградова дали обоснование возможности использования растений и растительных сообществ в целях индикации полезных ископаемых, направленности геохимических процессов.

Широко используются растительные индикаторы при изучении сельскохозяйственных угодий, оценке богатства, засоления, увлажнения, механического состава почв, стадий пастбищной дигрессии (Раменский Л.Г. [42-44]). Последовательный анализ экологических условий земель и их оценка по растительному покрову содержатся в трудах Л.Г. Раменского [42-44], А.Ф. Титова [51], N. Grotz [56], А. Lux [57] и др.

Современные сведения о растительных индикаторах обобщены в многочисленных работах. Особенно хотелось бы отметить обзорную статью А. Сэмпсона «Растительные индикаторы» [59]; монографии С.В. Викторова и др. (1962) «Введение в индикационную геоботанику» [4]; Б.В. Виноградова «Растительные индикаторы...» [8]; С.В. Викторова, Г.Л. Ремезовой (1988) «Индикационная геоботаника» [3]. В последней работе особое внимание уделяется применению в биоиндикации дистанционных методов с использованием аэрофото- и космических снимков, послуживших основой для интенсивного развития нового направления – ландшафтной индикации С.В. Викторов и А.Г. Чикишев [6], получившее свое широкое практическое применение в национальном агентстве охраны природы Финляндии при оценке трансграничного перемещения газообразных поллютантов.

Почти одновременно с геоботаникой индикационное направление появилось и в гидробиологии (гидробиологическая индикация), где в качестве индикатора состояния и происхождения вод используются, например, планктонные сообщества. Основной причиной перехода с чисто химического контроля на биологический в системе экологического мониторинга природных вод является тот факт, что сообщества водных организмов отражают совокупное воздействие факторов среды на качественные и количественные характеристики аквасистем. Процесс биоиндикации фактически представляет собой классификацию участков на основании определенных показателей (индикаты) и последующего сравнения их метрических характеристик, которые изменяются некоторым предсказуемым образом с увеличением антропогенной нагрузки. Таким образом, в качестве индикатов могут выступать различные показатели, характеризующие отдельные сообщества или организмы, так, например, в рамках аккумулятивной фитоиндикации основными показателями являются значения содержаний поллютантов в организмах растений.

Основное требование к оцениваемым показателям (концентрации поллютанта) – низкая естественная вариабельность в пределах нормы (оцениваемая по коэффициенту вариации) и чувствительность к различным нарушениям (воздействиям). Очевидно, что важным моментом при использовании значений содержания ксенобиотиков как оцениваемых параметров является определение пороговых значений, т.е. тех величин (значений), которые являются критическими и свидетельствуют об ухудшении экологической обстановки. Подходов к определению граничных условий в литературных источниках довольно много. Наиболее часто в качестве нормативного значения используют фоновые содержания, полученные на эталонных участках, а интенсивность антропогенного стресса оценивается по степени превышения установленного норматива.

Несколько иной подход используется в Управлении по охране окружающей среды США (Environmental Protection Agency, 1990) метод Ohio, в основе которого лежит использование квартилей для оценки вариабельности оцениваемого параметра в градиенте изменений экологических условий (рис. 1, А). Если параметр имеет свойство уменьшаться с увеличением антропогенной нагрузки, то отклонение ниже 25% квартиля (по сравнению с нормой) свидетельствует об ухудшении экологической обстановки.

Сходное предложение по методам оценки контролируемых параметров было сделано Johnson (2000) в рамках проекте REFCOND (Guidance on establishing reference conditions and ecological status class boundaries for inland surface waters, EPA, 2001) (рис. 1, Б). Так же, как и в схеме, предложенной Ohio EPA, за основу выделения классов принят 25% квартиль и зона классификации интенсивности антропогенного воздействия делиться на 4 группы (5 классов) по размерности 25% квартиля.



Рис. 1. Методика оценки контролируемых параметров при биоиндикации (А – метод Ohio EPA (1990)) и выделение классов качества воды (Б) (1, 2, 3, 4, 5 – классы чистой воды соответственно – высокий, хороший, посредственный, плохой, очень плохой; зона выше штриховой линии – эталонные условия) [48 с изм.].

Практическим направлением в оформившейся с середины XX в. науки – почвенной зоологии стал зоологический метод диагностики почв (почвенная индикация). Он основан на взаимосвязи и взаимообусловленности организмов и среды их обитания, особенно четко проявляющихся в почве, представляющей не только среду обитания организмов, но и результат их совокупной деятельности. Основоположником этого направления в России является академик М.С. Гиляров. Принципы зоологического метода диагностики почв были им представлены VI Международному конгрессу по почвоведению в Париже в 1956 г. и в том же году доложены на X Международном энтомологическом конгрессе в Монреале. Исследования и идеи в этом направлении были обобщены М.С. Гиляровым [12] в монографии "Зоологический метод диагностики почв" и в дальнейшем развиты В.Г. Мордковичем [31].

Аккумулятивная биоиндикация, или исследование химического состава сред, являющихся сорбентами токсикантов из окружающей среды – один из широко используемых методов изучения качества окружающей среды. Теоретической основой его являются идеи В.И. Вернадского о единстве жизни и геохимической среды. В качестве сорбирующих сред широко применяются [9, 13, 27]: снеговой покров, лесная подстилка, почва, вегетативные органы сосудистых растений, мхи.

Фитоиндикация.

Главная роль в разработке теоретического аппарата биогеохимического мониторинга (в том числе и аккумулятивной биоиндикации) сыграл биогеохимический метод поисков рудных полезных ископаемых по растениям и почвам [2, 20, 28, 52]. Этот метод является весьма перспективным для индикации загрязнения окружающей среды поллютантами, в том числе и тяжелыми металлами. При этом нет принципиальной разницы в определении этим методом не только природных, но и техногенных вторичных ореолов рассеяния химических веществ и элементов. Поэтому основные приемы биогеохимического метода можно успешно использовать как в поисковой, так и в техногенной биогеохимии и, следовательно, в биогеохимическом мониторинге окружающей среды путем опробования биообъектов (высших сосудистых растений, водных растений, мхов, лишайников, перифитона и др.).

Проведение исследований с использованием методов аккумулятивной фитоиндикации проходит в несколько обязательных этапов:

1. Рекогносцировочное обследование площади, определение преобладающих типов ландшафтов (по имеющемуся картографическому материалы, по данным дистанционного зондирования, по литературным данным и др. источникам). Основная цель данного этапа – выбрать наиболее подходящие виды растений для целей определения характеристик биогеохимических вторичных ореолов.

2. Проведение сопряженного отбора проб почв, грунтов и растений (желательно нескольких наиболее представленных видов) (корни и побеги необходимо фиксировать по отдельности) в определенный, не сильно растянутый, промежуток времени.

3. Лабораторная пробоподготовка как минеральных, так и биологических проб, заключающаяся в максимальной гомогенизации пробы (сушка, измельчение, просеивание, квартование). Традиционными методами подготовки биологических проб являются сухая и мокрая минерализация [15]. Сухое озоление проводить довольно просто, оборудование для него (муфельные печи) несложное, недефицитное, относительно дешевое и весьма производительное. Однако применение его может сопровождаться серьезными ошибками вследствие улетучивания элементов, их адсорбции на тиглях и загрязнения пробы материалом тигля, материалом печи, пылью из воздуха лаборатории. Невозможно проводить анализ только галогенов, Hg, As, Cs, Ga, и Rb, которые в этих условиях теряются. Анализ щелочных металлов, As, Bi, In, P, S, Se, Sn, Tl во избежание их потери проводят только при стандартных продолжительности и температуре озоления. При сухом озолении происходит также потеря (в несколько меньшей степени) высоколетучих элементов – B, Ca, Cd, Ge, Pb, Sb, Te, Ti, Zn. Теряется некоторое количество элементов средней летучести (Ag, Al, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, V). Летучесть остальных элементов низкая [35].

В настоящее время от сухого озоления, ввиду вышеизложенного, практически отказались. Ошибки, вносимые этим методом пробоподготовки, настолько снижают воспроизводимость и правильность анализа, что получаемые результаты всегда считают сомнительными.

Мокрая минерализация – это окислительное разложение пробы с использованием соответствующих реагентов. В качестве окислителей чаще всего используют HNO₃, H₂O₂, HClO₄, в качестве солюбилизаторов¹ – H₂SO₄, HCl, NH₃. Загрязнения происходят от реагентов, материалов сосудов, аппаратуры. Поэтому применять метод мокрой минерализации в открытых системах (в чашке или аналогичной посуде, закрываемой часовым стеклом) не рекомендуется. При кислотном разложении матрицы в открытой системе также происходят неконтролируемые потери летучих элементов.

4. Анализ подготовленных проб на содержание определенных к оценке элементов. Наиболее часто используются для определения содержаний тяжелых металлов и металлоидов следующие методы: атомно-абсорбционный, рентгенофлуорисцентный, спектрофотометрический и др.

5. Обработка полученных данных и анализ результатов. Этот этап, как правило, вызывает наибольшее количество трудностей у студентов (аспирантов, научных сотрудников и т.д.).

Зооиндикация.

Концентрация тяжелых металлов в растениях в значительной мере зависит от их содержания в почве, а в теле животных – от их количества в пище. Имеют значение также видовые особенности растений и животных. Животные поглощают только подвижные формы элементов, поэтому концентрация загрязнителя в животных будет отражать фактическую загрязненность экосистемы, а не потенциальную, которую получают при определении концентрации загрязнителя в почве или растениях.

Беспозвоночные животные.

Обитатели аккумулирующего субстрата – почвенные беспозвоночные, интегрирующие воздействие целого комплекса абиотических и биотических факторов, выполняют активную роль в трансформации и перераспределении органического вещества, деструкционных и почвообразовательных процессах. Соответствие спектра эдафических условий, определяющих нормальную жизнедеятельность почвообитающих организмов, определенной структуре сообществ расширяет возможности биодиагностики различных типов почв и в них протекающих процессов [12, 21, 22, 31, 58].

¹ Солюбилизаторы помогают повысить растворимость труднорастворимых веществ в воде. С их помощью можно регулировать вязкость раствора.

Для целей биоиндикации большой интерес представляет почвенная мезофауна, составляющая 90-99% биомассы и 95% всех видов животных, входящих в наземный биоценоз. Повсеместно наиболее чувствительной группой к воздействию загрязнений оказались дождевые черви. Они достаточно точно отражают концентрацию металлов в почве и накапливают металлы в 3-5 раз больше, чем их содержится в почве. Дождевые черви в значительной степени концентрируют магний, железо, медь, свинец, марганец, цинк. Обычно в лесостепи двупарноногие многоножки, в частности кивсяки, также являются сапрофагами и отличаются повышенными концентрациями в тканях магния, марганца, меди, цинка, свинца [40].

Почвенные беспозвоночные, подходящие для индикации, имеют целый ряд достоинств. Они достаточно многочисленны в нарушенных биотопах, ведут оседлый образ жизни, тесно контактируют с почвой, наиболее чувствительны к различным изменениям внешней среды, к действию радиации, к загрязнению тяжелыми металлами, являются накопителями некоторых химических элементов, имеют широкий ареал, методы их сбора достаточно разработаны [45]. Так, например, жужелицы являются оптимальными тест-объектами экологического мониторинга загрязнения тяжелыми металлами и рекреационного воздействия на биогеоценозы. Они рекомендованы в качестве биоиндикатора состояния парковых экосистем. Возрастание ассиметрии скульптуры надкрылий (например, Pterostichus melanarius III.) коррелирует с повышением суммарной концентрации тяжелых металлов в теле жужелиц парков и свидетельствует о влиянии химического загрязнения среды на стабильность онтогенетического развития организмов [54].

Позвоночные животные.

Хорошим индикатором загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами является их содержание в организме позвоночных животных, особенно млекопитающих, а также почвенных беспозвоночных. При выборе видов позвоночных в качестве биоиндикаторов необходимо руководствоваться следующими критериями [53]:

1. Выбранные виды должны принадлежать к разным звеньям трофодинамической цепи. Степень концентрации тяжелых металлов и многих других токсикантов постепенно увеличивается от биокостной среды (почвы) к автотрофам (зеленым растениям) и далее к гетеротрофам, достигая максимума в организмах крупных хищников. Следовательно, для биоиндикации необходимо отобрать представителей растительноядных (зерноядных), насекомоядных, хищных позвоночных.

2. У избранных видов должны отсутствовать большие миграции, так как накопление токсичных веществ в организме прямо пропорционально уровню загрязнения окружающей среды.

3. Для сравнимости данных по различным районам лучше брать для анализа особи одних и тех же видов с широкими ареалами.

4. Виды должны обладать сравнительно высокой эврипотентностью, т.е. встречаться в различных местообитаниях.

5. Желательно использовать виды, живущие в естественных сообществах и не связанные с человеком.

6. Виды должны быть сравнительно многочисленными, легко добываемыми.

В водоемах этим требованиям удовлетворяет следующая цепь: «вода – донный грунт – водные растения – водные беспозвоночные – плотва – судак». Судак – повсеместно одна из самых загрязненных рыб. Лучшим индикатором из земноводных является зеленая жаба, из пресмыкающихся – прыткая ящерица, т.к. они питаются наземными беспозвоночными.

Птицы и млекопитающие – наиболее подвижные позвоночные, многие из них улетают на зимовку. В связи с этим они мало пригодны для целей мониторинга загрязнения среды обитания. Более перспективны в этом отношении оседлые виды.

В полной мере, испытывая пагубное воздействие антропогенного загрязнения биосферы, птицы и млекопитающие в то же время являются индикаторами наличия этого загрязнения, а также мониторами состояния природной среды.

Преимущества «живых индикаторов» заключается в том, что они:

 – суммируют все без исключения биологически важные данные об окружающей среде, отражают ее состояние в целом, включая загрязнение и другие антропогенные изменения;

 – показывают скорость происходящих в окружающей среде изменений, тенденций их развития;

– указывают направления движения и места скопления в экосистемах различного рода загрязнений, возможные пути попадания этих агентов в пищу человека.

Анализируя состояние популяций животных-индикаторов, можно:

 – дать санитарно-гигиеническую характеристику состояния среды по отношению к факторам промышленного загрязнения;

- оценить степень риска от внедрения новых антропогенных факторов в биосферу;

 – составить кратко- и долгосрочный прогнозы изменения экологической обстановки.

В настоящее время разработана система критериев для выбора животныхбиоиндикаторов [22] а также даны определения видов индикаторов и видов мониторов антропогенного загрязнения природной среды. Согласно им, биоиндикатор – это организм или сообщество, легко соотносимое с определенными факторами природной среды, отражающее их состояние или служащее количественным показателем изменений. Биомониторы – организмы, в которые включаются или накапливаются поллютанты и которые отражают тенденции изменений концентраций последних во времени и пространстве.

Оценка роли поллютантов в экосистемах, характера и степени их влияния на живую природу возможна только с учетом путей поступления токсикантов в организм животных. Один из таких важнейших путей – поступление с пищей, вот почему пищевые цепи являются основным механизмом передачи ксенобиотиков от одного трофического уровня к другому и связанного с этим биологического концентрирования вредных веществ, при котором конечные звенья пищевой цепи получают их в количестве, способном оказывать токсичное действие. Определение концентрации токсикантов в тканях животных показало достоверную связь между уровнями поллютантов в них и объектах их питания [16, 26].

По мере поступления в пищевые цепи токсиканты аккумулируются в их конечных звеньях, оказывая негативное воздействие на клеточном, тканевом, организменном и популяционном уровнях. Часто токсиканты если и не приводят к прямой гибели животных, то серьезно нарушают функции иммунной системы, вследствие чего организм становится восприимчивым к различным заболеваниям. Основным информативным показателем может быть содержание тяжелых металлов в органах и тканях. Печеночная

ткань животных является одним из наиболее традиционных и информативных материалов для экотоксикологических исследований.

Один из важнейших путей освобождения организма животных от токсикантов – накопление в периодически сменяемых тканях (волосяной покров млекопитающих, оперение птиц) или сбрасываемых органах (рога копытных). По данным некоторых авторов перьевой покров птиц содержит от 60 до 90% всей присутствующей в организме ртути [16, 33]. Линька – основный путь экскреции ртути и кадмия животными. Вот почему вышеупомянутые ткани также являются высокочувствительными индикаторами антропогенных загрязнений и, кроме того, обеспечивают прижизненное взятие проб и возможность активного использования материалов музейных коллекций для установления временных тенденций в загрязнении биосферы.

В качестве примера применения биогеохимического метода поисков полезных ископаемых (с использованием высших позвоночных животных) является работа по оценке экотоксикологческого состоянию популяции сизой чайки (Larus canus), как биоиндикатора состояния окружающей природной среды, в системе экологического мониторинга полигона «Новый Свет ЭКО» (Гатчинский р-н, Ленинградская область) [25, 38, 39].

Таким образом, расширение программы мониторинговых наблюдений за счет использования взрослых особей сизой чайки Larus canus в конце кормового сезона (конец августа – сентябрь) позволяет более оперативно и комплексно отслеживать состояние и возможные изменения химического состава отходов на полигоне и степень влияния ТМ на окружающие биосистемы в целом.

* * *

Таким образом, перспективным методологическим подходом представляется совместное использование геохимических, гидрогеохимических и биогеохимических методов определения концентраций загрязнителей в компонентах природной среде, а также методов биоиндикации и биотестирования [23, 24]. Такой научнометодологический подход должен быть реализован в эколого-геологических исследованиях для получения комплексной информации об экологическом воздействии техногенных объектов на состояние окружающей среды.

- 1. Берг Л.С. Географические зоны Советского Союза. М., 1952, 510 с.
- 2. Брукс Р.Р. Биологические методы поисков полезных ископаемых. Пер. с англ. С.К. Бежановой. М.: «Недра», 1986, 310 с.
- 3. Викторов С.В., Ремезова Г.Л. Индикационная геоботаника М.: Изд-во МГУ, 1988
- 4. Викторов С.В., Востокова Е.А., Вышивкин Д.Д. Введение в индикационную геоботанику. М., 1962
- 5. Викторов С.В. Использование геоботанического метода при геологических и гидрогеологических исследованиях. М., 1955
- Викторов С.В., Чикишев А.Г. Ландшафтная индикация и ее практическое применение. М.: Изд-во МГУ, 1990, 200 с.
- 7. Виногдадов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957, 236 с.
- 8. Виноградов Б.В. Растительные индикаторы и их использование при изучении природных ресурсов. М.: «Высшая школа», 1964, 324 с.
- 9. Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонтов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем (локальный уровень), Екатеринбург: УИФ "Нау-

ка", 1994. 280 с.

- 10. Воробьев Д.В. Опыт типологической классификации лесов СССР // Вопросы лесоведения и лесоводства. М., 1960, С. 330-337.
- 11. Востокова Е.А. Справочник по растениям-индикаторам грунтовых вод и почво-грунтов для южных пустынь СССР. М.: «Госгеолтехиздат», 1962, 126 с.
- 12. Гиляров М.С. Зоологический метод диагностики почв. М.: «Наука», 1965, 275 с.
- 13. Гудериан Р. Загрязнение воздушной среды / Р. Гудериан. М.: «Мир», 1979, 200 с.
- 14. Добровольский В.В. Основы биогеохимии: Учебник для студентов высших педагогических учебных заведений. М.: «Асаdemia», 2003 г.
- 15. Живописцев В.П. Аналитическая химия цинка. М.: «Наука», 1975
- 16. Ивантер Э.В., Медведев Н.В. Экологическая токсикология природных популяций птиц и млекопитающих Севера. М. «Наука», 2007, 229 с.
- 17. Ивлев А.М. Биогеохимия. Учебник для университетов. М.: «Высшая школа», 1986, 127 с.
- 18. Ильинский А.П. Растительность земного шара. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1937
- 19. Каяндер А.К. Сущность и значение типов леса. М., 1933, 36 с.
- 20. Ковалевский А.Л. Особенности формирования рудных биогеохимических ореолов. Новосибирск: «Наука», 1975, 116 с.
- 21. Криволуцкий Д.А. Почвенная фауна в экологическом контроле. М.: «Наука», 1994
- Криволуцкий Д.А., Новакова Э., Кузнецова Л.В. Животный мир суши как объект биоиндикации состояния окружающей среды // прикладные аспекты программы «Человек и биосфера». М., 1983.
- Куриленко В.В., Осмоловская Н.Г. и др. Основы экогеологии, биоиндикации и биотестирования водных экосистем/ Под ред. В.В. Куриленко. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 448 с.
- Куриленко В.В., Осмоловская Н.Г. Эколого-биогеохимическая роль макрофитов в водных экосистемах урбанизированных территорий (на примере малых водоемов Санкт-Петербурга)// Экология, 2006. №3. С. 163-167.
- 25. Куриленко В.В., Подлипский И.И. Экотоксикологческое состояния популяции сизой чайки (Larus canus), как биоиндикатора состояния окружающей природной среды, в системе экологического мониторинга полигона «Новый Свет ЭКО». Отчет по теме. СПб., 2009
- 26. Лебедева Н.В. Экотоксикология и биогеохимия географических популяций птиц. М.: «Наука», 1999 г.
- 27. Лесные экосистемы и атмосферное загрязнение / В.А. Алексеев. Л.: «Наука», 1990, 197 с.
- 28. Малюга Д.П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений (принцип и практика поисков). М., Изд-во АН СССР, 1963, 264 с.
- 29. Методические указания по геологической съемке масштаба 1:50 000. Вып. 8. Литогеохимические методы съемки и поисков. Л.: «Недра», 1972, 280 с.
- Методические указания по геологической съемке масштаба 1:50 000. Вып. 11. Биогеохимические и геоботанические исследования. Л.: «Недра», 1972, 280 с.
- 31. Мордкович В.Г. Зоологическая диагностика почв лесостепной и степной зон Сибири. Новосибирск: «Наука», 1977.
- 32. Мордкович В.Г., Шатохина Н.Г., Титлянова А.А. Степные катены. Новосибирск, 1985.
- Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. Л. 1985
- Отоцкий П.В. Гидрологическая экскурсия 1895 г. в степные леса. Киев, «Наукова думка», 1896, 153 с.
- 35. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа. М.: «Химия», 1993
- 36. Погребняк П.С. Лесорастительные условия Подолии // Тр. УкрНИИ агролесомелиорации и лесного хозяйства. 1931, Вып. 10, С. 5-20.
- Погребняк П.С. Основы лесной типологии. 2-ое издание. Киев: «Наукова Думка», 1953, 455 с.
- Подлипский И.И. Эколого-геологическая характеристика полигонов бытовых отходов и разработка рекомендаций по рациональному природопользованию. Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. СПб., 2010
- 39. Подлипский И.И., Куриленко В.В. Разработка методики мониторинга масс смешанных ТБО (на полигонах) как органоминеральной массы. VII Международный семинар Геология, геоэкология и эволюционная география. СПб. 21-22 декабря 2007
- 40. Покаржевский А.Д. Геохимическая экология наземных животных. М., «Наука», 1985. 300 с.
- 41. Полынов Б.Б. Учение о ландшафтах. Избр. Труды. М.: Изд-во АН СССР, 1956, 511 с.

- 42. Раменский Л.Г. Введение в комплексное почвенно-геоботаническое исследование земель. М.: «Сельхозгиз», 1938, 620 с.
- Раменский Л.Г. и др. Экологическая оценка кормовых угодий по растительному покрову. М.: «Сельхозгиз», 1956, 472 с.
- 44. Раменский Л.Г. Проблемы и методы изучения растительного покрова. Избранные работы. Л.: «Наука», 1971.
- 45. Розанов Б.Г. Основы учения об окружающей среде. / Б.Г. Розанов. М.: Изд-во МГУ, 1984
- 46. Рупрехт Ф.И. Геоботанические исследования о чернозёме, с картой распространения чернозёма в Европейской России / Прил. к 10-му тому Зап. Акад. наук, №6. СПб.: Тип. Акад. наук, 1866.
- 47. Сафронов Н.И. Основы геохимических поисков рудных месторождений. Л.: «Недра», 1971, 216 с.
- 48. Семенченко В.П. Принципы и системы биоиндикации текучих вод. Минск. «Орех», 2004, 125 с.
- Сибирякова В.Д., Вернандер Т.Б. Определитель типов лесов по растениям-индикаторам. М.: «ГосЛесБумИздат», 1957, 148 с.
- 50. Сукачёв В.Н. Избранные труды в трех томах. / Под ред. Е.М. Лавренко. Л.: «Наука», Т. 1 Основы лесной типологии и биогеоценологии, 1972, 419 с.
- 51. Титов А.Ф., Таланова В.В., Казнина Н.М., Лайдинен Г.Ф. Устойчивость растений к тяжелым металлам. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 172 с.
- 52. Ткалич С.М. Фитогеохимический метод поисков месторождений полезных ископаемых. Л.: «Недра», 1970
- 53. Туровцев В.Д., Краснов В.С. Биоиндикация. Учебное пособие. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2004, 178 с.
- 54. Чарина Е.В. Экологические аспекты энтомофауны парков г. Тулы: Автореф.дис...канд. биол. наук / Е.В. Чарина. Калуга, 2002, 17 с.
- 55. Clements F.E. Plant indicators: the relation of plant communities to process and practice. Washington, 1920. 388 p.
- 56. Grotz N., Guerinot M.L. Molecular aspects of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants // Biochimica et Biophysica Acta, 2006. №1763. P. 595-608
- 57. Lux A, Martinka M, Vaculik M., White P.J. Root responses to cadmium in the rhizosphere: a review. J. Exp.Bot., 2011. Vol. 62, №1. P. 21-37.
- 58. Murray F. Efffect of fluorides on plant communities around an aluminium smelter // Environmental Pollution. 1981, Vol. 24.
- Sampson, A.W. Plant indicators: concept and status. // Botanical Review №5(3). 1939, p. 155-206

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

Проскурнина А. В. ^{1.2}

¹ ФГУП «ВСЕГЕИ», г. Санкт-Петербург, Россия, ² СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: *kittine@yandex.ru*

В настоящее время изучение металлоносности черносланцевых толщ фанерозоя в различных регионах мира показало, что с ними связаны повышенные концентрации благородных металлов и рения. В связи, с чем возникает необходимость освоения комплексных объектов с бедными содержаниями, но большими запасами. К таким объектам и относятся диктионемовые сланцы нижнеордовикского возраста, распространенные в Прибалтийском бассейне.

At present time investigation of Phanerozoic black shales in different parts of the world demonstrate perfectly that they have higher concentration of noble metals and rhenium. Therefore, it is necessary to develop such complex objects which have poor content but large mineral reserves. Metalloferous lower Ordovician black shales of the Baltic basin concern to such complex objects.

На территории Ленинградской области широким распространением пользуются углисто-глинистые диктионемовые сланцы Копопрской свиты, которые протягиваются на юго-западе и юге Балтийского щита и входят в структуру Венд-Палеозойского платформенного чехла. Горизонт черных сланцев простираются в южной части Норвегии, Дании, южной Швеции, Эстонии, в России от реки Нарва к реке Сясь, и имеют протяженность 300 километров.

Ордовикские черные сланцы изучались в связи с попытками их использования в качестве горючего полезного ископаемого, оценена их ураноносность. В настоящее время изучение металлоносности черносланцевых толщ фанерозоя в различных регионах мира показало, что с ними связаны повышенные концентрации благородных металлов и рения. В связи с исчерпанием фонда легкодоступных месторождений целого ряда дефицитного минерального сырья на повестку дня со всей остротой встает необходимость поиска и введение в эксплуатацию природных объектов, освоение которых ранее считалось нерентабельным в силу тех или иных причин. В связи, с чем возникает необходимость освоения комплексных объектов с бедными содержаниями, но большими запасами. К таким объектам и относятся диктионемовые сланцы нижнеордовикского возраста, распространенные в Прибалтийском бассейне.

Целью работы является исследование минералого-геохимических особенностей черносланцевых пород Ленинградской области и выявление подвижных форм химических элементов в данных породах.

В соответствии с представлениями Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис [5] черные сланцы – это водно-осадочные горные породы, обычно темные, пелитоморфные и сланцеватые, обогащенные сингенетичным органическим веществом (OB) преимущественно аквагенного и отчасти терригенного типа. Под фразой «OB преимущественно аквагенного типа» подразумевается отделение черных сланцев от осадочных пород угольного ряда. Наряду со многими исследователями указанные специалисты относят к черным сланцам породы с содержанием Сорг более 1%. Диктионемовые черные сланцы ордовика залегают между кембрийскими песчаниками и глинами – снизу, и известняками – сверху по разрезу. Мощность выходов от 10-20 см до 1,2 метров. Цвет пород от темно-серого до коричневого, связан с соотношением органической, глинистой и алевро-песчаной составляющей.

Слой копорских диктионемовых сланцев не однороден, однако следует отметить, что, в общем, соотношение фракций изменяется закономерно. Количество глинистой фракции пласта увеличивается от подошвы к кровле пласта и максимальное содержание ее приходится к середине пласта сланцев. Среднее содержание глинистой фракции 43% и колеблется от 4,5% до 71,7%; алевро-песчаной фракции 56,9% и варьируется от 23,8 до 95,5%.

По данным озоления содержание органической части неодинаково. Но изменяется вполне закономерно: минимум приходится на подошву пласта, где сланец граничит с песками и песчаниками, а максимум на середину. Среднее содержание органической части 10,1% и колеблется от 1,3% до 16,5%; неорганической части 89,9% и варьируется от 83,5 до 98,7%. Наибольшее количество органики приходится на середину пласта и составляет 16,5% [3].

Методом конфокальной микроскопии было определено распределение органического вещества. В серии съемок из 15–20 фотографий, сделанных для 7 образцов черносланцевых пород, каждый образец был просканирован на глубину 100 микрон с интервалом 10 мкм. Исследования показали, что органическое вещество в образцах черных сланцев распределено неравномерно во всех образцах по разрезу, причем, наибольшая концентрация наблюдается на глубине примерно 50 мкм. Структура органического вещества различна: от игольчатой до шарообразной. Что интересно, в некоторых образцах вещество присутствует в виде органических «звездочек».

Для выявления форм нахождения минеральных и микроминеральных выделений был применен электроннозондовый микроанализ (аналитик – Янсон С.Ю.).

В образцах присутствуют микроконкреции фосфорного, кремнистого и карбонатного составов, с которыми, возможно, связано накопление редкоземельных элементов. Также обнаружены различные сульфиды: сфалерит, пирит, имеющие довольно большие зерна среди общей массы.

В нескольких образцах пирит присутствует в виде фрамбоидальных шариков. Определение "фрамбоидальный пирит" впервые было введено Г.Растом для обозначения шарообразных скоплений мелких кристалликов пирита в медных рудах месторождения Корнуолл (штат Миссури, США). Детально исследовав эти выделения в медистых сланцах Мансфельда, Г. Шнейдерхен предложил биохимическую трактовку их образования и впервые назвал их "оруденелыми бактериями". [1] В формировании органического вещества диктионемовых сланцев принимали участие микроколонии пурпурных бактерий Thiocapsa и Thiocystes. По видимому, фрамбоэдры являются отдельными клетками этих колоний [2].

Помимо этого, образцы были проанализированы методом ИСП МС. Образцы отбирались кровля-середина-подошва слоя, соответственно, в середине концентрация элементов больше, чем на переферии для большинства анализируемых элементов. Такие элементы как Cr, Rb, Zr, Nb, Li, Co, Ni и Zn накапливаются в кровле и подошве слоя. Обнаружены повышенные содержания: Мо (1260 г/т), V (2140 г/т), U (286 г/т), Re (0,140,25 г/т) и др., что подтверждает U-Mo-V специализацию и наиболее яркую особенность металлоносности черносланцевых пород.

- 1. Берберьян Т.К., Икосаэдр геометрическая модель высокоупорядоченных фрамбоидов пирита.- Докл. АН СССР, 1981, том 258, № 2, с. 456-458.
- 2. Жмур С.И., «Происхождение горючих сланцев ордовика Прибалтийской синеклизы», Литология и полезные ископаемые, №6, 1988.
- 3. Краснов М.В. «Эколого-геохимическая характеристика диктионемовых сланцев Ленинградской области», 2011.
- 4. Константинов М.М., Сынгаевский Е. Д., Биогенное рудообразование, Москва 2011.
- 5. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. «Геохимия черных сланцев», «НАУКА» 1988.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛОТОНОСНЫХ ФЛЮИДОВ НА МИХАЙЛОВСКОМ УЧАСТКЕ (МЕСТОРОЖДЕНИЕ ПАНИМБА, ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ)

Рябуха М.А.

ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, Россия, E-mail: marya.ryabukha@mail.ru

Кварцево-жильные образования Михайловского золоторудного участка залегают в метаморфических толщах кординской свиты и тяготеют к тектоническим нарушениям. Установлено, что формирование двух типов кварца происходило из различающихся по составу и термобарогеохимическим параметрам флюидов. Кварц с высоким содержанием золота (1.2–15 г/т) сформирован из гомогенных и гетерогенных углекислотно-водных флюидов при 165–310°C и 1–2.5 кбар. Соленость водно-хлоридного флюида в среднем составила 15 мас.% NaCl-экв. Повышенное содержание золота в кварце коррелируется с повышенным содержанием CO₂ во флюиде. Кварц с низким содержанием золота (0.1–0.9 г/т) образован гомогенными водно-хлоридными низкосолеными (в среднем 5 мас.% NaCl-экв) флюидами при более низких температурах (100- 190°C) и давлениях (0.7–1.8 кбар). В газовой составляющей слабозолотоносных флюидов обнаружено повышенное содержание метана и азота.

GEOCHEMICAL FEATURES OF GOLD-BEARING FLUIDS IN THE MIKHAILOVSKY AREA (PANIMBA DEPOSIT, YENISEY RIDGE)

Ryabukha M.A.

IGM SB RAS, Novosibirsk, Russia, E-mail: marya.ryabukha@mail.ru

Quartz veins of the gold-bearing Mikhailovsky area occur in the Korda suite metamorphic strata and are strongly attached by tectonic fractures. It has been found that these two types were produced from fluids differing in composition and thermobarogeochemical parameters. The Au-rich quartz (1.2-15 ppm) formed from homogeneous and heterogeneous CO_2 -H₂O fluids at 165-310°C and 1-2.5 kbar. The salinity of the aqueous-chloride fluid was in average 15 wt. % NaCl-equiv. High content of gold in quartz associated with increased CO_2 in the fluid. The Au-poor quartz (0.1-0.9 ppm) formed from the low salt homogeneous fluids of the aqueous-chloride composition at lower temperatures (100-190°C) and pressures (0.7-1.8 kbar). High concentrations of methane and nitrogen was found in the gas component of Au-poor fluids.

Золотодобывающая промышленность в Красноярском крае является одной из ведущих отраслей его экономики сегодня и в ближайшем будущем. По объему раскрытого металлогенического потенциала золота Енисейская провинция занимает лидирующее место (40%) по всей Центральной Сибири [1]. Поскольку такие золотые гиганты как Советское, Олимпиада, Эльдорадо уже истощены за свою многолетнюю историю выработок, в ближайшем будущем перспективными являются многочисленные мелкие золоторудные месторождения и проявления с низким содержанием металла (в среднем около 2.5 г/т).

Термобарогеохимические исследования жильного кварца Михайловского участка как одного из объектов золото-сульфидной формации представляет большой интерес не только в плане выяснения генезиса золоторудного оруденения, но и разработки критериев разбраковки кварцевых жил, отличающихся по рудопродуктивности.

Геология

Участок Михайловский относится к Енашиминско-Чиримбинскому поясу, который вплотную примыкает с юго-запада к Енисейскому золото-кварцевому поясу. Это один из перспективных поясов на Енисейском кряже на обнаружение объектов золотосульфидной формации.

На Панимбинском рудном узле на участке Михайловском в настоящее время проводятся оценочные работы. Участок относится к мелкому перспективному рудопроявлению с прогнозными ресурсами 21.3 т [1].

Золоторудная минерализация рудопроявления контролируется зонами искривления первичных надвиговых и сопряженных с ними взбросовых структур. Оруденение приурочено к интенсивно дислоцированным метаалевро-аргиллитовым сланцам средне и верхнекординской подсвит. В непосредственной близости к Михайловскому участку находится гранитоидные массивы гурахтинского комплекса.

Золоторудная минерализация Михайловского участка представлена в виде кварцево-жильных зон, тяготеющих к тектоническим нарушениям. Протяженность кварцевожильных зон по простиранию колеблется от 140 до 540 м., а мощность от 6 до 20 м.

Включения самородного золота присутствуют практически во всех сульфидных минералах – пирротине, халькопирите, арсенопирите и пирите в виде тонкой вкрапленности. Золото также обнаружено во вмещающих породах и непосредственно в кварце.

Метасоматические преобразования рудоносных систем Панимбинского узла проявлены в развитии пирротин-хлоритовых, серицитовых и окварцованных зон вмещающих пород кординской свиты.

Кварцевые жилы рудопроявления сложены серым и белым кварцем. По золотоносности эти типы кварца не различаются. Единого мнения на последовательность кристаллизации жильного кварца на рудопроявлении у исследователей нет. Причем, одни считают [1], что основное количество золота связано и с белым и серым кварцем. Л.В. Ли с соавторами [2] полагают, что наиболее золотоносным является серый кварц. Учитывая вышесказанное, исследуемый материал был поделен на две группы: кварц с высоким (1.2-15 г/т) и низким (0.1-0.9 г/т) содержаниями золота.

Методы исследования

Флюидные включения в кварце изучены методами термометрии и криометрии. Солевой состав определялся по температуре эвтектики водного раствора. Концентрация солей в растворе включений оценивалась по температуре плавления льда. Для определения давления использовались температура гомогенизации газово-жидких включений и плотность сингенетичных с ними углекислотных включений, в которых определялась температура и вид частичной гомогенизации углекислоты. Состав газовой фазы флюидных включений анализировался с помощью лазерного раман-микрозонда.

Типы флюидных включений

В зависимости от фазового состава, наблюдаемого при комнатной температуре в вакуоли включений, в золотоносном кварце выделены следующие типы первичных флюидных включений: 1) *существенно водные* включения ($\mathcal{K}_{H2O}+\Gamma$) с соотношением водной и газовой фазы от 80:20 до 50:50, соответственно; 2) *водно-углекислотные* включения ($\mathcal{K}_{H2O}+\mathcal{K}_{CO2}$), ($\mathcal{K}_{H2O}+\Gamma_{CO2}$) и *углекислотно-метан-азотные* ($\mathcal{K}_{H2O}+\mathcal{K}_{CO2+CH4+N2}\pm\Gamma$) с содержанием водной фазы до 20-30%; 3) *однофазные*, запол-

ненные жидкой ($\mathcal{K}_{CO2+CH4+N2}\pm\Gamma$) и газовой ($\Gamma_{CO2+CH4+N2}$) смесью CO₂, CH₄ и N₂, содержание в них водной фазы менее 10%; 4) *гиперсоленые* включения с дочерними кристаллами галита.

Результаты исследований

В золотоносном кварце температуры гомогенизации включений составили 2 интервала: от 165 до 210 °C и от 230 до 310 °C. В диапазоне температур 250-290 °C отмечается перекрытие значений температур гомогенизации включений с различной степенью наполнения. Это может свидетельствовать о гетерогенном состоянии минералообразующей системы, что нередко наблюдается на золоторудных объектах. Средняя соленость флюидов в золотоносных кварцевых жилах составляет 15 мас.%. В составе золотоносных флюидов преобладают соли Са и Мg (температура эвтектики колеблется от. -32.5 до -45°С). В золотоносном кварце повсеместно были обнаружены гиперсоленые включения. Соленость водного раствора в них превышает 30-40 мас.% NaCl-экв. Кристаллики соли во включениях плавились в интервале температур от 170 до 210°С. В результате проведенных КР-анализов в газовой составляющей флюидов выявлено присутствие 3-х основных компонентов: CO₂, CH₄ и N₂. Обнаружены также включения, содержащие почти 100% углекислоту, либо метан. Газовой хроматографией определялся валовый состав газов в кварце Михайловского участка. В газовой составляющей флюидных включений в кварце были определены следующие компоненты: (H₂O, CO₂, CH₄ и N₂) в разных количествах. В составе флюидов заметно преобладают углекислота и вода.

Для определения давления использовались сингенетичные включения водного и углекислотного состава. По существенно водным определялись температуры общей гомогенизации. По температуре частичной гомогенизации CO₂ и виду гомогенизации оценивалась плотность захваченного флюида. Величина давления определялась с помощью программ Flincor и Isochor. Полученные результаты показали, что золотоносные кварцевые жилы формировались в интервале давлений от 1 до 2.5 кбар.

Для слабозолотоносного кварца (0.1–0.9 г/т) характерны газово-жидкие включения с температурами гомогенизации в интервале от 100 до 190°С с гомогенизацией преимущественно в жидкую фазу. Гомогенизация в газ в редких случаях происходила в области температур 260°С. Соленость флюидов в кварце с низким содержанием золота значительно ниже, чем в золотоносном, и составляет в среднем 5 мас.%. В составе флюидов преобладают соли Na, Ca и Mg (температура эвтектики от –32.5 до –45°С). По результатам раман-спектроскопии выявлено, что газовая составляющая слабозолотоносных флюидов более обогащена метаном и азотом, что характерно для восстановленных растворов метаморфогенного происхождения.

Выводы

Формирование кварцевых жил с содержанием золота (1.2–15 г/т) происходило из гомогенных и гетерогенных флюидов хлоридного Na-Ca-Mg составов. Р-Т параметры системы достигали 2.5 кбар и 310°С (рис.1). Соленость водно-хлоридного флюида в среднем составила 15 мас.%. Повышенное содержание золота в кварце коррелируется с повышенным содержанием CO₂ во флюиде. В золотоносном кварце соотношение газовых компонентов (CO₂:CH₄:N₂) составляет 82:15:3, соответственно.



Рис. 1. Распределение температур и давлений минералообразующих флюидов в золотоносном и слабозолотоносном кварце участка Михайловского (залитые кружки – кварц с содержанием Au = 1.2–15 г/т; пустые кружки – кварц с содержанием Au = 0.1–0.9 г/т)

Геохимия флюидов и параметры рудообразования для слабозолотоносного кварца существенно отличаются от золотоносного. Слабозолотоносный кварц образовался из гомогенных флюидов водно-хлоридного, метан-азот-углекислотного состава при более низкой температуре (от 100 до 190°С) и давлении флюида (от 0.9 до 1.8 кбар) (рис. 1). Соленость водно-хлоридного раствора также ниже и в среднем составляет 5 мас.% NaCl-экв. В газовой составляющей слабозолотоносных флюидов увеличивается содержание метана и азота, а соотношение компонентов (CO₂:CH₄:N₂) в среднем составляет 51:38:11, соответственно.

- 1. Сердюк С.С., Коморовский Ю.Е., Зверев А.И., Ояберь В.К., Власов В.С., Бабушкин В.Е., Кириленко В.А., Землянский С.А. Модели месторождений золота Енисейской Сибири. Красноярск: СФУ, 2010. 584 с.
- 2. Ли Л.В., Шохина О.И., Утюжников Г.П., Юшков М.Г. Распределение золота в породах вмещающей толщи месторождения золотокварцевой формации // Геохимия. 1979. № 6, С. 941-945.

ОСОБЕННОСТИ РАДИОГЕОХИМИИ ПОРОД НИЖНЕПЕРМСКИХ ФОРМАЦИЙ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

Стадниченко С.Н., Шехунова С.Б., Гудзенко В.В.

ИГН НАН Украины, г. Киев, Украина, E-mail: stadnik sm@ukr.net

Представлены результаты изучения содержания 238 U, 232 Th, 226 Ra и 40 K в породах галогенной и терригенной красноцветной формаций нижней перми юговосточной части Днепровско-Донецкой впадины. Закономерно прослеживается возрастание содержания радиоактивных элементов с возрастанием содержания глинистой фракции. Минимальные значения обнаружены в образцах ангидрита и каменной соли славянской и никитовской свит (галогенной формации), тогда как наиболее значительные показатели обнаружены для аргиллитов и алевролитов картамышской свиты (терригенной формации), в разы превышающие значения для терригенных пород галогенной формации. Установлены отклонения от общих закономерностей распределения содержания радиоактивных элементов, а также соотношения Th/U, указующие на вторичность процессов, повлиявших на перераспределение одного или сразу нескольких элементов.

RADIOGEOCHEMISTRY PECULIARITIES OF THE LOWER PERMIAN FORMATIONS ROCKS OF SOUTH-EASTERN PART OF THE DNIEPER-DONETS DEPRESSION

Stadnichenko S.N., Shekhunova S.B., Gudzenko V.V.

IGS NAS Ukraine, Kiev, Ukraine, E-mail: stadnik sm@ukr.net

The results of the ²³⁸U, ²³²Th, ²²⁶Ra and ⁴⁰K content of the Lower Permian Rock Salt and Terrigenous formations of south-eastern part of the Dnieper-Donets depression are presented. Regularity in the increasing of the radioactive elements content with increasing of clay fraction content has been observed. Minimum values found in the anhydrite and rock salt samples of Slovyans'k and Mykytiv suits (Rock Salt formation), whereas the most significant values found for mudstone and siltstone of Kartamysh suite (Terrigenous formation), at times exceeding the value for the terrigenous rocks of the Rock Salt formation. Deviation from the general laws of the radioactive elements distribution, and the Th/U ratio, indicates the decree on the secondary processes that effected to the redistribution of one or several elements.

Материалы по геохимии радиоактивных элементов, полученные во второй половине XX и в начале XXI века позволили сформулировать основные закономерности распределения калия, урана, радия и тория, как в современных донных отложениях, так и породах древних бассейнов осадконакопления.

Исследования закономерностей распределения радиоактивных элементов проводились Д.П. Хрущевым и С.Д. Лепким по соленосным формациям Украины; А.В. Поливцевым, В.П. Степанюком и В.Н. Ковалевичем по соленосным толщам Предкарпатского прогиба; Ф.А. Алексеевым, Р.П. Готтих, Д.М. Сребродольской и Г.П. Матчиновой по Амударьинському бассейну и др. [1, 2, 4]. Эти закономерности успешно используются для палеогеографических реконструкций, установления условий осадконакопления и постседиментационных преобразований, корреляции и оценки глинистости разрезов и др. [7, 9]. Пермские отложения Днепровско-Донецкой впадины (ДДВ) формировались в морских условиях. Источником урана и тория был сток с суши, окружавшей пермские бассейны. Согласно современным представлениям, перенос соединений урана происходит преимущественно в форме растворов (истинных или коллоидных), тогда как менее подверженный миграции торий переносится в виде взвеси [1, 8]. Поэтому, по мере удаления от береговой линии или от устьев рек, соотношение торий-уран в донных отложениях должны уменьшаться за счет более интенсивного выпадения тория. Должна существовать корреляция между литологическим составом отложений и соотношением Th/U. И это только при условии отсутствия привноса водорастворимых соединений (преимущественно урана) подземными водами и/или гидротермами в уже сформированные отложения [5].

Исследование содержания радиоактивных элементов в породах галогенной и терригенной красноцветных формаций нижней перми ДДВ были проведены с применением *гамма-спектрометрии высокого разрешения* (ГСВР). Этот метод позволяет определить концентрации ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th, ²²⁶Ra и ⁴⁰K в горных породах, а также соотношений Th/U, U/K, Th/K. Для изучения гранулометрического состава пород был использован *лазерный анализатор размера частиц* Mastersizer 2000. С помощью ГСВР были исследованы более 80 образцов кернового материала из глубоких скважин юго-восточной части ДДВ в пределах Чутовской, Марьяновской, Веснянской, Рябухинской, Восточно-Алексеевской, Западно-Спиваковской и Копыловской площадей (рис. 1).



Рис. 1. Схема расположения исследуемых площадей (с использованием данных Стовба С.М., 1999 г.).

В пределах исследуемых площадей терригенная красноцветная формация нижней перми (картамышская свита) представлена терригенными образованиями песчаноглинистого состава – аргиллитами, аргиллитоподобными глинами, песчаниками и алевролитами с подчиненными слоями терригенно-карбонатных и терригенно-сульфатных пород; образованиями континентальных, переходных и морских фаций. На терригенной красноцветной формации с трансгрессивным несогласием залегает галогенная [3].

Галогенная формация делится на две субформации – соленосную (никитовская, славянская свиты) и калий-магниеносную (краматорская свита). Соленосная субформация представлена чередованием пластов каменной соли, известняков, доломитов, аргиллитов, мергелей, ангидритов, галопелитов и соляно-терригенных пород [3].

Разрез скважины Марьяновская-50 представлен отложениями славянской, никитовской и картамышской свит (рис. 2). По разрезу наблюдается общая тенденция роста содержания радиоактивных элементов с ростом содержания глинистой составляющей. По кривым распределения содержания радиоактивных элементов ²³⁸U, ²³²Th, ²²⁶Ra та ⁴⁰К можно судить об однотипном характере процессов, отвечающих за их накопление и перераспределение в отдельно взятой толще.



Рис. 2. Результаты исследования содержания радиоактивных элементов и гранулометрического состава пород Марьяновской площади, скв. 50.

Тогда как в нижней части разреза наблюдается уменьшение содержания ²³⁸U при увеличении содержания ²³²Th, ²²⁶Ra та ⁴⁰K, указывающее на необходимость более детального изучения именно этого интервала (по данным М.П. Габинета, М.Ю. Федущака и др. исследователей [2] основным фактором концентрации урана и радия является рассеянное органическое вещество).

Результатам исследований распределения радиоактивных элементов в разрезе и по литологическому составу пород представлены в Таблице 1. Минимальные значения зафиксированы в образцах ангидрита и каменной соли (Западно-Спиваковская и Копыловская пл.) – увеличение доли глинистой фракции в нерастворимом остатке каменной соли соответствует увеличению концентрации урана и тория. Ниаболее высокие значения содержания радиоактивных элементов для терригенных пород обнаружены в породах картамышской свиты (Веснянская, Марьяновская, Рябухинская пл.), в разы превышающие значения для пород галогенной формации, где диапазоны значений содержания радиоактивных элементов в терригенных породах никитовской и славянской свит достаточно близки (что соответствует близким условиям осадконакопления пород этих свит).

Таблица 1

Формация	Сви- та	Тип пород Радиоактив-	Доломит	Ангид- рит Содерж	Камен- ная соль кание ради	Аргил- лит оактивны	Алевро- лит (алевро- песча- ник) х элементо	Песча- ник	Граве- лит/Брек чия	
		ный элемент								
Іая	Славянская	²³⁸ U		5-21	8-23	47	126	28		
				1000	15.2.7	17	24	14-32		
		²²⁶ Ra		1,8-3,8	1,5-2,7	17	36	20-40		
				5-14				9,6-14		
		²³⁴ Th		0,3-1,2	0,15-5,3	18	15	3-5,1		
					0,6			4,4-8,6		
		⁴⁰ K		8,3-14	25-30	408	381	71-212		
снı				29-254				151-321		
Галог		²³² Th/ ²³⁸ U		0,05-0,11	0,006-0,3	0,38	0,12	0,06-0,11		
								0,27-0,31		
	Никитовская	²³⁸ U	27	10		54-59	114-127		16-64	
		²²⁶ Ra	14	1,4		19-25	62-90		12	
		²³⁴ Th	12	0,39		25-28	5,5-13		3,2	
		⁴⁰ K	415	8,1		447-464	196-361		289	
		232 (238)	0,43	0,04		0,47-	0,05-0,07		0,2	
		T h/U				0,48			,	
рригенная красно- цветная	Картамышская	²³⁸ U		87		22-154	39-46	19-46	25-34	
							73-103			
		²²⁶ Ra		28		12-74	15-36	8-15	8-12	
		²³⁴ Th		33		13-60	19-37	5-15	5-12	
		40		689		338-	282-974	165-280	104-179	
		۳К				1295				
			1		l					
5	K	121 120		0.38		0.30-	0.2-0.8	0.25-0.33	0.17-0.35	

Результаты определения содержания радиоактивных элементов

Таким образом, сходный характер кривых распределения радиоактивных элементов, указывает на то, что за их накопление и перераспределение отвечают одни и те же процессы (перенос от области питания к области осадконакопления).

Закономерно прослеживается увеличение содержания ²³⁸U, ²³²Th, ²²⁶Ra и ⁴⁰K с повышением содержания глинистой составляющей пород.

Минимальные значения содержания урана, радия, тория и калия определены в образцах ангидрита и каменной соли славянской и никитовской свит.

Отклонение от общих закономерностей содержания радиоактивных элементов, а также соотношение Th/U указывает на вторичность процессов, повлиявших на перераспределение одного или нескольких элементов. Тем самым указывая на необходимость более детального исследования именно этих интервалов, с целью уточнения и детализации условий осадконакопления и постседиментационных преобразований пород.

Анализы выполнены на базе Радиохимической лаборатории (В.В. Гудзенко) и Лаборатории физических методов исследований ИГН НАН Украины.

- 1. Алексеев Ф.А., Готтих Р.П., Лебедев В.С. Использование ядерных методов в нефтегазовой геологии. М., «Недра». 1972. 384 с.
- Поливцев А.В., Степанюк В.П., Повстен Е.Ф. Радиогеохимия пород и почв Предкарпатского соленосного бассейна. – Киев: Наук. думка, 1987. – 212 с.
- 3. Стратиграфія УРСР. Киев: Наук. думка, 1970. 199 с.
- Хрущов Д.П., Лепкий С.Д. Особенности распределения акцесорных урана и тория в соленосных формациях Украинской ССР / Осадочные породы и руды: Материалы научного совещания. – Киев: Наук. думка, 1978. – С. 268-273.
- Jost Eikenberg. Radium Isotope Systematics in Nature: Applications in Geochronology and Hydrogeochemistry / Division for Radiation Protection and Safety Paul Scherrer Institute CH-5232 Villigen (PSI), Switzerland / Habilitation Thesis, Earth Science Department Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zürich/ Villigen, November 2002. – 193 P.
- 6. Nagdya M. Ibrahiem. Radioactive disequilibrium in the different rocktypes in Wadi Wizr, the Eastern Desert of Egypt // Applied Radiation and Isotopes. 2003. № 58. P. 385-392.
- Roger G. Skirrow, Subhash Jaireth, David L. Huston et al. Uranium mineral systems: Processes, exploration criteria and a new deposit framework / GEOSCIENCE AUSTRALIA. – 2009. – № 20. – 44 p.
- 8. Sam A.K., Ahamed M.M.O., El Khangi F.A. Uranium and thorium isotopes in some red sea sediments. Radiochimica Acta: Vol. 88, Issue 5, pp. 307.
- Yadav D.N., Sarin M.M. Geo-chemical Behavior of Uranium in the Sambhar Salt Lake, Rajasthan (India): Implications to "Source" of Salt and Uranium "Sink" // Aquat Geochem. – 2009. – Published online.

ГЕОХИМИЯ И RB-SR ИЗОТОПНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПЕРИДОТИТОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ УДАЧНАЯ-ВОСТОЧНАЯ

Сургутанова Е. А.^{1,2}

¹ ИГМ СО РАН, г. Новосибиск, Россия, E-mail: Surgutanova@ngs.ru, ² НГУ, г. Новосибирск, Россия

Приведены данные по распределению ряда несовместимых редких элементов в породах и минералах зернистых гранатовых перидотитов из трубки Удачная для выявления признаков скрытого мантийного метасоматизма в виде интерстиционных фаз. Исследована зональность гранатов и Rb-Sr изотопный состав пород, чтобы определить природу метасоматического агента и выяснить, насколько сильна переработка нижних слоев литосферы (границы литосфера-астеносфера) мантийными расплавами.

RB-SR ISOTOPIC CHARACTERISTIC AND CHEMISTRY OF DEFORMED PERIDOTITES FROM UDACHNAYA-EAST KIMBERLITE PIPE

Surgutanova E. A.^{1,2}

¹ IGM SB RAS; Novosibirsk, Russia, E-mail: Surgutanova@ngs.ru, ² NSU, Novosibirsk, Russia

This study concerns distribution of REE and trace elements in rocks and minerals of garnet peridotites from Udachnaya pipe data which was used to indicate signs of cryptic mantle metasomatism in the form of interstitial phases. The garnets zoning and Rb-Sr isotopic composition of the rocks was investigated to determine the nature of the metasomatic agent and to ascertain how much processing of the lithosphere-asthenosphere transition zone by mantle melts.

Для данного исследования использована коллекция образцов неизмененных ксенолитов деформированных перидотитов из кимберлитовой трубки Удачная-Восточная. Трубка Удачная – одна из наиболее перспективных алмазоносных трубок Далдынского кимберлитового поля Сибирской платформы. «Свежесть» образцов позволяет получить наиболее объективные данные о составе пород, а также определяет большую актуальность данной работы.

Деформированные перидотиты состоят из крупных порфирокластов граната, пироксена и оливина в матрице, состоящей из мелких полигональных необластов оливина второй генерации (рис. 1).

Температура образования исследованных перидотитов 1260-1400 °С, давление 56-70 кбар [2]. Рассчитанные РТ параметры соответствуют границе литосферы и астеносферы [1].

В деформированных перидотитах главными концентраторами REE являются Cpx и Gar. Анализ этих минералов на редкие и рассеянные элементы показал, что концентрация REE в Cpx понижается к HREE (Puc.2). По форме спектров Cpx соответствуют лерцолитам [4].

Гранаты по распределению REE, делятся на 2 вида: первые имеют синусоидальную форму спектров (Рис. 3), которые соответствуют гарцбургитам и включениям в алмазах [4]. Такие гранаты неравновесны с Срх. Вторые имеют пологую форму спектров

(Рис. 4), которая, как и Срх, соответствует лерцолитам [4]. Гранаты этого типа в равновесии с Срх.



Рис.1. Образец деформированного перидотита



Рис. 2. Спектры REE, нормированных на состав хондрита для Срх



Рис. 3. Спектры REE, нормированных на состав хондрита для гранатов.



Рис. 4. Спектры REE, нормированных на состав хондрита для гранатов.

Затем, согласно модальному минеральному составу пород и геохимическому составу граната и клинопироксена в них, рассчитывались составы пород в целом. Было проведено сравнение рассчитанных и измеренных данных и по обоим методам, построены спектры РЗЭ, нормированных на состав хондрита, для каждого образца, где красные линии отображают результат измеренных данных, а синие – расчетных (рис. 5).





Красные линии отображают результаты измеренных данных, синие линии отображают результаты расчетных данных.

Из графиков видно, что баланс между расчетными и измеренными данными не соблюдается, расхождения всегда наблюдаются по LREE. По полученным данным, минералы обеднены несовместимыми элементами, а порода – насыщена. Значит, несовместимые элементы концентрируются в субмикронных интерстиционных фазах, таких как апатит, перовскит, флогопит, карбонаты [5]. Наличие таких фаз свидетельствует о скрытом мантийном метасоматозе, который никак не проявлен в модальной минералогии изученных образцов.

Для понимания процессов метасоматоза был проведен подробный анализ минералов (граната и клинопироксена) на главные, а также редкие и рассеянные элементы. Распределение элементов в рамках каждого зерна показывает зональность граната по Ti, Ca, и Cr (рис. 6).



Рис 6. Распределение главных элементов от центра к краям в гранатах некоторых образцов.

Эта зональность ещё раз подтверждает переход от гарцбургитового парагенезиса к лерцолитовому (увеличение к краям содержания Ті в гранате).

Далее, на основании Rb-Sr изотопных анализов, мы собираемся определить природу метасоматического агента и выяснить, насколько сильна переработка нижних слоев литосферы (границы литосфера-астеносфера) мантийными расплавами.

						Начальное
	Rb	Sr	87Rb/86Sr	87/86Sr		87/86Sr
	ppm	ppm				
Uv-268/02	6,79	29,62	0,639742	0,707660	0,000013	0,70429
Uv-97/02	3,66	23,06	0,442569	0,707835	0,000012	0,705504
Uv-208/02	3,56	8,47	1,17447	0,711545	0,000013	0,705358
Uv-1/04	6,39	25,93	0,687225	0,708638	0,000013	0,705018
Uv-252/02	5,70	16,46	0,966548	0,709721	0,000014	0,704629
Uv 03/02	4,18	19,08	0,610758	0,707571	0,000012	0,704354
Uv-33/04	5,64	11,43	1,37817	0,710703	0,000011	0,703443
Uv-257/02	4,79	48,18	0,277703	0,710760	0,000011	0,709297
Uv-30/04	5,31	12,54	1,182545	0,709959	0,000012	0,70373
Uv-27/01	9,52	22,78	1,165518	0,710574	0,000012	0,704434
Uv-3/05	7,35	28,20	0,727617	0,708166	0,000012	0,704333
Uv-153/02	3,83	21,21	0,503616	0,708023	0,000011	0,70537

Рис. 7. Rb-Sr изотопный анлиз образцов.

Изотопная характеристика показывает, что измеренное отношение 87 Sr/ 86 Sr в образце имеет радиогенный состав изотопов Sr, а начальное 87 Sr/ 86 Sr^t (t = 370 млн. лет) отношение показывает мантийные значения, следовательно, на время внедрения кимберлита, Rb-Sr изотопная система была равновесна с астеносферной мантией, а впоследствии обогатилась Rb, что положило начало накоплению радиогенного Sr.

- 1. Boyd et al. Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths, Contrib Mineral Petrol. 1997 228-246 pp.
- 2. Brey G.P and Kohler T. Geothermobarometry in Four-phase Lherzolites I,II. Experimental Results from 10 to 60 kb // Journal of petrology, 1990. Vol. 31, Part 6.– 1313-1352 pp.
- 3. Агашев А.М., Похиленко Н. П. и др. Геохимическая эволюция пород основания литосферной мантии по результатам изучения ксенолитов деформированных перидотитов из кимберлитовой трубки Удачная // Доклады академии наук, 2010, том 432, № 4. –510-513 с.
- 4. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Л.: Наука, 1974.
- 5. Фор Г. Основы изотопной геологии, изд-во Мир, 1989. 590 с.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ ЮЖНОГО УРАЛА И ПРЕДУРАЛЬЯ НА ПРИМЕРЕ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

Филиппова О.П.

БашГУ, г. Уфа, Россия, E-mail: vaska-olga@mail.ru

В данной статье дано распределение минеральных вод на территории Республики Башкортостан, и оно крайне неравномерное. Рассмотрена классификация минеральных вод, с выделением типов и групп вод, а также использование минеральных лечебных вод месторождений Республики Башкортостан в питьевых и бальнеологических целях.

MINERAL WATERS OF THE SOUTHERN URALS AND URAL THE REPUBLIC OF BASHKORTOSTAN

Filippova O.P.

BashSU, Ufa, Russia, E-mail: vaska-olga@mail.ru

This article shows the distribution of mineral water in the Republic of Bashkortostan, and it is very uneven. The classification of mineral waters, with the release of water types and groups, and the use of mineral medicinal water deposits of the Republic of Bashkortostan in the spa and drinking purposes.

Башкортостан в промышленно-экономическом отношении — один из развитых регионов Урало-Поволжья, в пределах которого, благодаря богатым природным ресурсам, возник ряд крупных нефтегазо- и горнодобывающих, нефтеперерабатывающих, нефтехимических и других комплексов. Дальнейшее развитие производств в республике в значительной степени определяется количественным и особенно качественным состоянием водных ресурсов [1].

В соответствии с принципами структурно-гидрогеологического районирования на территории Башкортостана выделяются Волго-Уральский сложный артезианский бассейн, относящийся к системе бассейнов Восточно-Европейской артезианской области, и Уральская гидрогеологическая складчатая область

Распределение минеральных вод на территории Республики Башкортостан крайне неравномерное. В артезианских структурах Предуралья, занимающих 2/3 площади всего региона, они доминируют в осадочной толще мощностью до 3-5 км и более. Здесь установлено несколько десятков типов минеральных вод, различающихся по степени минерализации, ионно-солевому, микрокомпонентному составу, температурному режиму, радиоактивности, pH-Eh-условиям формирования. Многие из них по своим физико-химическим показателям имеют большое сходство с известными российскими и зарубежными типами лечебных вод, являясь их близкими аналогами. Распределение отдельных типов минеральных вод в подземной гидросфере Предуралья носит упорядоченный характер и подчинено вертикальной гидрохимической зональности. Поэтому в одном пункте можно получить несколько (до 4-5) типов вод для внутреннего и наружного применения. Это создаёт предпосылки для комплексного использования богатых гидроминеральных ресурсов и организации на их базе многопрофильных лечебных заведений.

Менее благоприятны для образования минеральных вод современные гидрогеологические условия трещинно-жильных вод территории Зауралья. Однако и здесь имеются определённые перспективы для обнаружения и практического использования некоторых типов лечебных вод. Относительно бедны минеральными водами гидрогеологически раскрытые структуры Центрального Урала.

Подземные воды Республики Башкортостан систематизировали на базе известной классификации Алёкина-Посохова, выделяя гидрокарбонатно-натриевый или содовый, сульфатный натриевый, хлормагниевый, хлоркальциевый типы.

К гидрокарбонатно-сульфатным и сульфатным кальциевым (магниево-кальциевым) водам Западного Башкортостана отнесены 20 источников, к гидрокарбонатносульфатно-хлоридным, гидрокарбонатно-хлоридным и хлоридным натриевым здесь отнесены 15 источиков. К сульфатно натриевым (кальциево-натриевым, магниевокальциево-натриевым) водам территории Волго-Уральского бассейна в пределах границ Республики Башкортостан и сопредельных регионов отнесены 39 источников, к сульфатно-хлоридным водам здесь отнесены 25 источников.

В пределах Магнитогорского мегасинклинория дана характеристика 22 источникам минеральных вод, приуроченным к осадочным комплексам отложений; 18 источников минеральных вод связаны с вулканогенным комплексом пород.

В предложенной типизации минеральных вод Республики Башкортостан выделяются радоновые, фторные, (бромные, йодные, борные), железистые (полиметальные), сульфидные группы вод и группа вод без «специфических компонентов» (табл. 1).

Таблица 1

Гидрогеологический комплекс	Средняя ми- нерализация,	Рассолы		Разбавленные воды (Мг/л)	
	г/л	Вг	Ι	Вг	Ι
VII – нижнепермский карбонатный (рифовые массивы Предуральского прогиба)	275	481	25	17	0,9
VII – средненаменноугольный – нижнеперм- ский карбонатный	152	240	5,5	16	0,4
VI – средненаменноугольный терригенно- нарбонатный (еврейский)	181	235	4,4	13	0,3
V – нижне-среднекаменноугольный карбонат- ный	178	271	3,8	15	0,2
IV – нижненаменноугольный терригенный	251	425	5,5	17	0,2
III – верхнедевонско-турнейский карбонатный	246	446	7,4	18	0,3
II – средне-верхнедевонсний карбонатно- терригенный	226	1281	5,0	48	0,2
 верхнепротерозойсний нарбонатно- терригенный 	227	1172	5,2	52	0,2

Средние содержания брома и иода (в мг/л) в подземных рассолах и водах, разбавленных до уровня питьевых

В питьевых и бальнеологических целях успешно используются минеральные лечебные воды месторождений Республики Башкортостан: Николоберёзовских (санаторий-профилакторий «Сосновый Бор»), Новоказанчинские (бальнеологическая лечебница «Светлый Ключ»), Большеустьикинские (санаторий «Карагай»), Хазино (санаторийпрофилакторий «Хазино»), Дюртюлинское (санаторий «Карагай»), Хазино (санаторийпрофилакторий «Хазино»), Дюртюлинское (санаторий-профилакторий «Агидель»), Кургазак (санаторий «Янган-Тау»), Уфимское (санаторий «Зелёная Роща»), Юматовское (санаторий «Юматово»), Бузлякское (санаторий «Чермасан»), Белебеевское,Чеховское, Красный Ключ, Красноусольские (курорт «Красноусольск»), Стерлитамакское, Ассинкое (санаторий «Ассы»), Мулдкульские и др [2] (рис. 1).



Рис. 1. Карта месторождений минеральных лечебных вод Башкортостана (по Абдрахманову Р.Ф., Попову В.Г., 1999)

Близкого состава иодобромный рассол нижнего карбона используется на курорте «Усть-Качка» в Пермской области [3].

Бальнеологический интерес представляют рассолы и других гидрогеологических комплексов палеозоя. При разбавлении до уровня 50-100 г/л концентрация брома в них составит 50-200 мг/л. *Йодные воды*. Исследованиями в области гидрогеохимии иода – элемента с ярко выраженными биофильными свойствами — установлено, что основными факторами, контролирующими накопление элемента в подземных водах, являются условия седиментации и процессы перераспределения иода в системе вода-порода-органическое вещество. В отличие от брома содержание его в океанической воде низкое (0,06 мг/л): при испарительном концентрировании ее иод, обладая высокой летучестью, не образует скоплений ни в жидкой, ни в твердой фазах галогенеза и содержится в них в крайне малых количествах.

- 1. Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана. Уфа: Информреклама, 2005. 344 с.
- 2. Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Минеральные лечебные воды Башкортостана. Уфа: Гилем, 1999. 208 с.
- 3. Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала. Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. 420 с.

ВЫЯВЛЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОИСКОВО-РАЗВЕДОЧНЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ УЧАСТКОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ГЕОХИМИЧЕСКИХ И ГЕОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ (НА ПРИМЕРЕ УЧАСТКА PIILOLA, ВОСТОЧНАЯ ФИНЛЯНДИЯ)

Черемазова Е.В.¹, Фролов А.А.²

¹СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, E-mail: *kate@kareliangold.com*, ²ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия, E-mail: *frolik@kareliangold.com*

Широко распространенные орогенные месторождения золота характерезуются большим многообразием вмещающих пород. Любая подобная минерализация сопровождается ореолом рассеяния, накапливающим, как правило, As, Au, CO₂, K, Rb, S, Sb, Te, W. Ho, к сожалению, на основании одних геохимических параметров редко можно наиболее полно и четко оконтурить перспективные рудные участки.

Выбор перспективных поисково-разведочных участков должен опираться на тщательный сравнительный анализ комплекса всех возможных данных. В основе данной работы лежат интенсивные полевые исследования, проведенные в пределах лицензионной площади Piilola, расположенной на территории зеленокаменного пояса Кухмо (восточная Финляндия).

Принято решение, что полиэлементное поверхностное и тиллевое геохимическое опробование в комплексе с детальной наземной магнитной съемкой и электроразведкой методом вызванной поляризации в условиях повсеместного развития ледниковых отложений позволяет эффективно определить потенциал минерализации и разработать программу бурения.

COMPARATIVE ANALYSIS OF GOLD EXPLORATION TARGETS BASED ON THE COMPLEX OF GEOCHEMICAL AND GEOPHYSICAL DATA

Cheremazova E.V.¹, Frolov A.A.²

¹SPbU, Saint Petersburg, Russia, E-mail: *kate@kareliangold.com*, ²IG KarRC RAS, Petrozavodsk, Russia, E-mail: *frolik@kareliangold.com*

Widespread orogenic gold deposits are hosted by practically all rock types over the range of metamorphic grades. All deposits are accompanied by an alteration halo. Elements enriched typically include As, Au, CO2, K, Rb, S, Sb, Te, W. But a single geochemical parameter rarely defines an extensive and consistent vector towards gold ore.

Successful target selection should be based on the thorough comparative analysis of the complex of all available data. This presentation is based on intensive field gold exploration program carried out in the Kuhmo Greenstone Belt (Eastern Finland). Landscape conditions are difficult for geological mapping. Complex of geochemical and geophysical data is used for selection and prioritization of the drilling targets.

Multi elements surface soil and basal till geochemical surveys supported by detailed ground magnetic and IP/resistivity surveys proved to be efficient tools to asses potential of mineralization and design exploration drilling program.

Широко распространенные орогенные месторождения золота характерезуются большим многообразием вмещающих пород. Любые участки на территории зеленокаменных, метаморфических супракрустальных пород, даек или интрузий в пределах или на контакте указанных пород могут вмещать золоторудное орогеническое месторождение. Любая подобная минерализация сопровождается ореолом рассеяния, накапливающим, как правило, As, Au, CO₂, K, Rb, S, Sb, Te, W. Ho, к сожалению, на основании одних геохимических параметров редко можно наиболее полно и четко оконтурить перспективные рудные участки [1].

Выбор перспективных поисково-разведочных участков должен опираться на тщательный сравнительный анализ комплекса всех возможных данных. В основе данной работы лежат интенсивные полевые исследования, проведенные в пределах лицензионной площади Piilola, расположенной на территории зеленокаменного пояса Кухмо (восточная Финляндия). В течение трех полевых сезонов геологоразведочной компанией Mineral Exploration Network (Finland) Ltd., в состав которой входят в основном студенты российских вузов, на данном участке был выполнен ряд работ с целью поисков месторождений золота.

Как и большая часть территории Карело-Кольского региона, территория Восточной Финляндии характеризуется практически повсеместным развитием покровноледниковых отложений, с чем и связаны основные проблемы при выборе геологически эффективных и экономически целесообразных методов поисков.

Обоснованием для оформления лицензии на данном участке послужило наличие установленной интенсивной геохимической аномалии золота, а также золотой минерализации, вскрытой скважинами колонкового бурения Геологической Службой Финляндии [2]. По данным колонкового бурения была установлена прямая и значимая корреляционная связь содержаний золота и мышьяка, что стало обоснованием для использования мышьяка в качестве элемента-индикатора на данном участке работ, а интенсивные мышьяковые аномалии считать поисковым признаком при выделении участков перспективных для дальнейшего исследования.

Компанией MEN (Finland) был выбран и использован комплекс геохимических и геофизических методов поисков, позволивший в условиях ограниченного финансирования в короткие сроки выявить и оконтурить приоритетные участки для проведения поискового бурения.

Основным методом являлось геохимическое опробование поверхностных рыхлых отложений, позволившее за период работы исследовать площадь более 60 км² и отобрать более 50 тысяч проб, которые в свою очередь оперативно анализировались на портативном рентгенофлуоресцентном анализаторе.

Аномалии, обнаруженные при проведении опробования рыхлых отложений, заверялись глубинным геохимическим опробованием с помощью мотобура «Кобра», позволявшим проводить тиллевую съемку на глубинах до 15 м. Этот метод пробоотбора существенно увеличил эффективность и достоверность проводимых работ. Все тиллевые пробы были проанализированы на золото. Несомненно, глубинное опробование требует большего времени и финансовых затрат. Поэтому оно выполнялось в пределах наиболее перспективных аномалий выделенных по комплексу признаков.

Параллельно поискам по вторичным ореолам рассеяния проводилась детальная наземная магнитная съемка, электроразведка методом вызванной поляризации (ВП), опробование редких обнажений и валунное картирование.

В пределах исследуемого участка продуктивная на золото зона локализовано в биотитовых и двуслюдяных сланцах с пирротином, арсенопиритом и реже пиритом. Это явилось главным фактором для выбора комплекса геофизических поисковых методик, в который вошли магнитометрия и электроразведка методом вызванной поляризации. Над вскрытой буровыми работами рудной зоной [2], был выделен ряд линейных аномалий магнитного поля интенсивностью до 100 нТл, а так же аномалии ВП от 3 до 6%. Пространственно эти аномалии были разнесены на 10-15 метров, что позволило сделать вывод о падении рудного тела. Результаты поисковых геофизических работ показали возможность применения предложенного комплекса методов для выделения и прослеживания перспективных зон в пределах исследуемого участка.

Результаты поискового (заверочного) бурения и геохимических исследований подтвердили пространственное совпадение аномалий мышьяка и золота. Кроме того, все рудные тела, вскрытые скважинами Геологической Службы Финляндии располагаются в пределах интенсивных мышьяковых аномалий и находят отражение в геофизических полях, как узкие линейные аномалии ВП и магнитного поля. (рис. 1, 2).



Рис. 1. Карта изолиний магнитного поля dTa совмещенная с результатами поверхностного геохимического опробования «лепестком» по мышьяку.



Рис. 2. Результаты глубинного геохимического опробования в комплексе с результатами электроразведки (ВП) на одном из перспективных участков на территории лицензии Piilola.

Принято решение, что полиэлементное поверхностное и тиллевое геохимическое опробование в комплексе с детальной наземной магнитной съемкой и электроразведкой методом вызванной поляризации в *данных* условиях позволяет эффективно определить потенциал минерализации и разработать программу бурения.

- Eilu P., Groves D.I. Primary alteration and geochemical dispersion haloes of Archaean orogenic gold deposits in the Yilgarn Craton // Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. 2001. V1. № 3. P. 183-200.
- Pietikäinen, K., Halkoaho, T., Hartikainen, A., Niskanen, M. & Tenhola, M. 2005. Itä-Suomen arkeeiset alueet II-hankkeen toiminta vuosina // Kuhmon, Nurmeksen, Lieksan ja Hyrynsalmen alueilla. Geol. Surv. Finland report. 2001–2004. M19/4411/2005/1.
- 3. Eilu P., Juhani Ojala V. Exploration for orogenic gold deposits with emphasis on geochemical exploration in glaciated Precambrian terrain // FEMME Rovaniemi. 2011. workshop.
КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЯДА ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ СО СМЕШАННЫМИ АНИОННЫМИ РАДИКАЛАМИ

Чернятьева А.П.¹, Бритвин С.Н.,¹ Яковенчук В.Н.², Кривовичев С.В.^{1,2}

¹ СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия, Е-mail: *chernyat-eva@yandex.ru*, ² ЦНМ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

This work contains the results of researches X-Ray diffraction data of some natural phosphates of the transitive metals. During investigations of secondary pegmatite phosphates from Hagendorf, we have located a *whiteite-group* mineral. The X-ray diffraction data were collected by using STOE IPDS II and Bruker Smart APEX II diffractometers. These data supports our suggestion that the mineral studied is a new CaMnMn – dominant member of the *whiteite* series of the *whiteite* – *jahnsite* group. *Whiteite-(CaMnMn)*, CaMnMn₂Al₂[PO₄]₄(OH)₂·8H₂O, is a new hydrous phosphate of Ca, Mn and Al, closely related to *jahnsite-(CaMnMn)* and other minerals of the *whiteite* group. It is shown that the structure is formed by alternating anionic layers $[M1^{2+}_{2}M3^{3+}_{2}(PO_{4})_{4}(OH)]^{3-}$, which are composed of tetrahedra, and cation layers, consisting of X, M(1) and M(2) polyhedral, which are connected to water molecules through asymmetric hydrogen bonds.

Crystal structure of *bonshtedtite*, Na₃Fe(PO₄)(CO₃) is similar to that of the other minerals of the *bradleyite* group. It is based upon the $[Fe(PO_4)(CO_3)]^{3-}$ layers oriented parallel to (001). The layers are formed by corner-sharing of PO₄ tetrahedra and FeO₄(CO₃) complexes based upon edge-sharing of FeO₆ tetrahedra and CO₃ triangles.

Изучая кристаллохимию минералов и их синтетических аналогов, содержащих элементы побочной подгруппы первой группы в качестве минералообразующего компонента, можно предсказывать возможные характеры структуры новых соединений. Образование фосфатов в зоне гипергенеза рудных месторождений теснейшим образом связано с процессом выветривания вмещающих пород (известняков, карстовых отложений глин), а также с размывом и химическим разрушением фосфоритоносных толщ гуано. В результате фосфор и ряд других компонентов пород попадают в воды зоны окисления и участвуют в гипергенном фосфатообразовании [5]. Генетические особенности фосфатов нашли свое отражение в их химическом составе (нередкое присутствие вместе с "рудным" катионом нерудных элементов – Al, Ca, Na и др.) и во времени отложения – большинство минералов этого класса отвечает позднему (щелочному) этапу развития зоны гипергенеза. Некоторые вопросы образования фосфатов в условиях гипергенеза рассмотрены в специальной работе [8].

Новый минерал со смешанным анионным радикалом. Новый минерал *уайmum – СаМпМп* обнаружен в щелочных пегматитах Хаденгорф (Бавария). Минерал является вторичным фосфатом, образующегося за счет изменения *цвизелита* Fe₂(PO₄)F. Для проведения рентгеноструктурного эксперимента был отобран кристалл минерала уайтита размерами 0.15×0.25×0.35 мм. Эксперимент выполняли на дифрактометрах STOE IPDS II и Bruker Smart APEX II.

Данные собраны с использованием плоского CCD (charge – coupled device) детектора рентгеновского излучения. Уточнение поглощения проводилось в программе SHELXL-97. Структура минерала уточнена до значения фактора сходимости R = 0.068 на основе 1762 независимых рефлексов с $|Fo| > 4\sigma F$. Параметры элементарной ячейки были определены и уточнены методом наименьших квадратов, локализация позиций всех атомов и их уточнение в анизотропном приближении проведены в программном

комплексе SHELXL-97. Основу структуры минерала уайтита составляет анионный радикал $[M1^{2+}M3^{3+}(PO_4)_4(OH)]^{3-}$, образующий слои расположенные параллельно плоскости (001).



Рис. 1. Проекция структуры уайтита на плоскость (100) (слева) и (001) (справа).

Слои структуры минерала сложены объединением тетраэдров PO₄ и координационных полиэдров переходных металлов через общие мостиковые атомы кислорода. Минерал *уайтит* кристаллизуется в пространственной группе P2/c моноклинной сингонии. Структура минерала слоистая, слои образуются из координационных полиэдров металлов, которые объединяются через тетраэдры PO₄. Октаэдры [AlO₆] объединяются вершинами через мостиковые атомы кислорода в цепочки вдоль оси *x*. Соединяясь с полиэдрами Ca (позиция X) и Mn (позиция M2), эти цепочки образуют в структуре слои, параллельные плоскости (100). Второй слой построен катионами Mn²⁺, координированными четырьмя атомами кислорода и двумя гидроксильными группами.

Новый минерал *уайтита-CaMnMn*, относится к группе минералов с общей формулой XM(1)M(2)₂M(3)₂(PO₄)₄(OH)₂*8H₂O. Различие заселенности позиции M(3) в структурах этих минералов определяет принадлежность к *джанситовой* подгруппе в случае M(3) = Fe³⁺, или когда M(3) = Al³⁺[9].

Минерал характеризуется следующими заселенностями катионных позиций: Х = = Ca⁺², M(1) = Mn²⁺, M(2) = Mn²⁺, и M(3) = Al³⁺, что определяет минеральный вид как уайтит-СаМпМп (whiteite-CaMnMn). Такое сочетание преобладающих катионов в кристаллохимических позициях структуры группы уайтита обнаружено впервые. Эмпирическая формула получена по данным микрозондового анализа $(Ca_{0.57}Zn_{0.24}Na_{0.14})_{0.95}(Mn_{0.8}Fe_{0.2})(Mn_{1.24}Fe_{0.58}Mg_{0.19})_{2.01}Al_{2.03}(PO_4)_4(OH)_2*8H_2O, y_{11}p_{0.14}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}PO_{1.24}P$ ная формула – CaMnMn₂Al₂(PO₄)₄(OH)₂* 8 BH₂O. Эта формула в целом согласуется с результатами уточнения кристаллической структуры, что определяет заселенности для позиции $X = Ca_{0.55}Na_{0.15}Zn_{0.3}$, $M(1) = Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ и $M(2) = Mn_{0.75}Fe_{0.15}Mg_{0.10}$, M(3) = AI [6]. Эти данные подтверждают наше предположение, что минерал является новым видом из группы минералов джансит – уайтита.

Уточнение кристаллической структуры минерала со смешанным анионным радикалом. Кристаллическая структура *бонштедтита* Na₃Fe(PO₄)(CO₃) (монокл., $P2_1/m$, a = 5.137(4), b = 6.644(4), c = 8.908(6) Å, $\beta = 90.554(14)^\circ$, V = 304.0(4) Å³, Z = 2) уточнена до $R_1 = 0.041$ по 1314 независимым рефлексам. Структура подобна другим минералам группы *брэдлиита*. Ее основу составляют слои [Fe(PO₄)(CO₃)]³⁻, располо-

женные параллельно плоскости (001) и образованные объединением по вершинам тетраздров PO₄ и комплексов FeO₄(CO₃), в которых октаздры FeO₆ и треугольные группы CO₃ объединяются по общему ребру (рис. 2). Топология окта-тетраздрического комплекса в *бонштедтите* близка к топологии слоев в минералах группы *отенита* [4], но отличается от них локально-топологическими свойствами.



Рис. 2. Кристаллическая структура бонштедтита в проекции на плоскость (010).

Комплексы FeO₄(CO₃) связываются тетраэдрами PO₄ в слои $[Fe(PO_4)(CO_3)]^{3-}$ (рис. 3а). Атомы Na1 и Na2 в семерной и шестерной координации, соответственно, располагаются между слоями и обеспечивают их связь в трехмерную структуру. Тетраэдрический анион PO₄ является практически неискаженным; среднее расстояние P-O составляет 1.534 Å, что весьма близко к среднему значению 1.537 Å, полученному в работе [7].

Топология фосфат-карбонатных слоев в кристаллической структуре бонштедтита может быть проанализирована при помощи графического представления структурных комплексов [11, 12]. Рассматривая комплекс FeO₄(CO₃) как единое целое и обозначая его черным узлом, при этом используя белые узлы для обозначения тетраэдров РО₄, можно получить граф слоя, изображенный на рисунке Зв. Этот граф является весьма распространенным в кристаллических структурах минералов и представляет собой топологию объединения координационных полиэдров в минералах группы отенита. На рисунке 3б показан слоистый комплекс [(UO₂)(AsO₄)]⁻ из кристаллической структуры нового минерала этой группы – *раухита* Ni(UO₂)₂(AsO₄)₂*10H₂O, недавно описанного И.В. Пековым с соавторами [10]. Топология этого слоя отвечает графу, показанному на рисунке 3в, однако локальный способ объединения координационных полиэдров отличается от наблюдаемого в структуре бонштедтита (рис. За). Для наглядного отображения этих отличий удобно использовать диаграммы связности – диаграммы Шлегеля октаэдра с нанесенной на нее разметкой [3]. Поделенная вершина обозначается черным кружком, а поделенное ребро выделяется жирной линией. Диаграммы связности для октаэдров в структурах бонштедтита и раухита показаны на рисунках 3г и д, соответственно. Очевидно, что размещение черных кружков на диаграммах топологически различно, что соответствует различной локальной топологии объединения октаэдров и тетраэдров между собой. Эти различия обусловлены локальными структурнохимическими особенностями минералов - в бонштедтите имеется реберное сочленение октаэдров FeO₆ с треугольными группами CO₃, тогда как в *раухите* одна из осей октаэдра представлена линейной уранильной группировкой $(UO_2)^{2+}$. Отметим, что связь октаэдрических комплексов с карбонат-группой также имеет место в кристаллической структуре *гирвасита*, NaCa₂Mg₃(CO₃)(PO₄)₃(H₂O)₆ [1,2]. Диаграммы связности также удобны для наглядного изображения соотношения геометрии координационных полиэдров и топологии их объединения с соседними комплексами.



Рис. 3. Слоистый комплекс $[Fe(PO_4)(CO_3)]^{3-}$ в структуре *бонштедтита* (a), слоистый комплекс $[(UO_2)(AsO_4)]^-$ в структуре *раухита* Ni(UO_2)₂(AsO_4)₂*10H₂O (б), черно-белый граф, показывающий топологию объединения октаэдров и тетраэдров в этих комплексах (в) и диаграммы связности октаэдров в *бонштедтите* (г) и *раухите* (д).

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы" (госконтракт № 16.518.11.7096).

Литература

- 1. Бритвин С.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н., Соколова Е.В. Гирвасит новый карбонат-фосфат натрия, кальция и магния из карбонатитов Ковдорского массива (Кольский п-ов) // Минерал. журн. 1990. Т. 12. № 3. С. 79-83.
- 2. Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллическая структура гирвасита // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 6. С. 1372-1376.
- 3. Кривовичев С.В. Использование диаграм Шлегеля для описания и классификации кристаллических структур минералов // ЗВМО. 1997. Т. 126. № 2. С. 37-46.
- 4. Хомяков А.П., Александров В.Б., Краснова Н.И., Ермилов В.В., Смольянинова Н.Н. Бонштедтит Na₃Fe(PO₄)(CO₃)-новый минерал // ЗВМО. 1982. Т. 111. № 4. С. 486-490.
- 5. Хаускрофт К. Современный курс общей химии. 2002. Т. 1. 539 с.
- Chernyatieva, A.P., Krivovichev, S.V., Yakovenchuk, V.N. & Pakhomovsky, Y.A. (2010): Crystal chemistry of a new CaMnMn-dominant member of the whiteite group. 20th General Meeting of the IMA (IMA2010), Budapest, Hungary, August 21-27, CD of Abstracts, p. 716.
- Huminicki D.M.C., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of phosphate minerals // Rev. Mineral. Geochem. 2002. Vol. 48. P. 123–254.
- 8. Nriagu J.O., Moore P.B. Geological Magazine. 1984, 122, 85-86
- Moore, P.B. and Ito, J. (1978): I. Whiteite, a new species, and a proposed nomenclature for the jahnsite–whiteite complex series. II. New data on xanthoxenite. III. Salmonsite discredited. Mineral. Mag. 42, 309–323.
- Pekov I.V., Chukanov N.V., Britvin S.N., Kabalov Y.K., Göttlicher J., Yapaskurt V.O., Zadov A.E., Krivovichev S.V., Schüller W., Ternes B. (2012) The sulfite anion in ettringitegroup minerals: a new mineral species hielscherite, Ca₃Si(OH)₆(SO₄)(SO₃)·11H₂O, and the thaumasite-hielscherite solid-solution series, Mineralogical Magazine 76, 1133-1152

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКИ РУДНОГО ЗОЛОТА НА ВЕРХНЕЛЕНИНГРАДСКОЙ ПЛОЩАДИ (ПОЛУОСТРОВ ТАЙМЫР)

Шнейдер А.Г., Макарова Ю.В.

ФГУП «ВСЕГЕИ», г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: Alexey Shneider@vsegei.ru

Геохимические поиски рудного золота на Верхнеленинградской перспективной площади полуострова Таймыр методом анализа сверхтонкой фракции (МАСФ) позволили разбраковать минерализованные зоны с жильнопрожилковым и прожилково-вкрапленным сульфидным оруденением и наметить первоочередные участки для заверки их горно-буровыми работами.

Geochemical exploration of gold ore at Verhneleningradskoy prospective area of the Taimyr Peninsula by analyzing the superfine fraction (MASF) allowed classifying mineralized zones with vein-veinlet and vein-disseminated sulfide mineralization and to distinguishing priority areas to be tested using mining and drilling operations.

Верхнеленинградская перспективная площадь (180 км²) в ранге рудного узла выделена при проведении в 2004-2008 г.г. прогнозно – минерагенических [2] и ревизионнопоисковых [3] работ ФГУП «ВСЕГЕИ». В металлогеническом отношении она располагается в центральной части Барковско-Ждановского потенциального золоторудного района Шренк-Фаддевской рифейско-ранневендской (офиолитово-субдукционно-аккреционной) структурно-минерагенической зоны Карской позднепалеозойской (своловоплутонической) области [3]. Геолого-структурная позиция Верхнеленинградской площади типична для золоторудных районов с крупными месторождениями золото-(сульфидно)кварцевого геолого-промышленного типа в углеродсодержащих вулканогеннокарбонатно-терригенных формациях складчатых областей позднего докембрия обрамления Сибирской платформы. Поля выходов толщ характеризуются повышенной дисгармоничной складчатостью, сильным рассланцеванием и неравномерным метаморфизмом пород. Контур потенциального золоторудного узла подчинен зеленосланцевой фации метаморфизма. К благоприятным факторам контроля золотого оруденения относятся присутствие многочисленных ранне-среднерифейских даек, силлов метагаббродолеритов и позднерифейских гранитоидных интрузивов, широкое развитие процессов березитизации и лиственитизации. В пределах узла известны многочисленные геохимические аномалии и пункты минерализации в коренных породах и россыпепроявления золота.

Площадь работ характеризуется сложными условиями ведения геохимических поисков на золото, связанными с широким развитием аллювиально- пролювиальных и солифлюкционных отложений. Выходы коренных пород отмечаются только в береговых обрывах рек. В связи с этим, для повышения эффективности геохимических поисков, работы были проведены методом анализа сверхтонкой фракции (МАСФ) [1, 6].

Результаты работ масштаба 1:50 000 подтверждают высокую перспективность Верхнеленинградской площади на выявление золотого оруденения. В частности, в ее северной части в пределах Верхнесветлинской минерализованной зоны с жильно-прожилковым и прожилково-вкрапленным сульфидным оруденением была выделена линейная аномальная геохимическая зона протяженностью около 3,5 км [4]. В ее составе по результатам геохимических поисков МАСФ масштаба 1:10 000 (сеть 200 × 20 м) выделены высококонтрастные, более локальные, вторичные сорбционно-солевые орео-

лы золота (до 0,46 г/т), мышьяка, свинца, меди; ореолы средней контрастности молибдена, сурьмы, серебра, цинка, ртути, марганца, висмута; слабоконтрастные – никеля, хрома, кобальта, олова, платиноидов и др. элементов. В целом состав и конфигурация ореолов соответствуют выделенным по результатам работ масштаба 1 : 50 000. Золото преимущественно коррелирует с серебром, мышьяком, сурьмой, что позволяет для более уверенной локализации потенциально рудной зоны использовать значения мультипликативного показателя вида Au×As×Ag×Sb. По составу вторичных ореолов прогнозируемое оруденение относится к арсенопиритовому типу малосульфидной золотокварцевой формации.



Рис. 1. Вторичные ореолы рассеяния на участке Верхнесветлинский.



Рис. 2 Строение аномального геохимического поля участка Верхнесветлинский

Детализационные работы на участке Верхнесветлинский подтвердили зональное строение аномального геохимического поля [5]: в ядерной зоне накапливаются Au, As, Ag, Sb, Hg (центростремительные элементы) и выносятся Ti, V, Cr (центробежные элементы), в зоне обмена наблюдается противоположный спектр накопления элементов (рис. 1, 2).

Наличие такой проявленной зональности – обязательного признака концентрированной минерализации – дополнительно подтвердило высокие перспективы участка Верхнесветлинский на выявление промышленного оруденения. По результатам детализационных геохимических работ на участке Верхнесветлинский локализована линейная золоторудная зона, протяженность по простиранию которой составила 1500 м; прогнозные ресурсы золота по геохимическим данным (категория Р₃) составили 25 т.

После заверочных горно-буровых работ в южной части протяженной геохимической аномальной зоны выявлены золоторудные тела (золото-сульфидно-кварцевой формации) с промышленными содержаниями золота (средние 1–3,5 г/т и максимальные 8–14 г/т) приуроченные к метасоматитам березит-лиственитового ряда по карбонатнотерригенным и магматическим породам средне-основного состава.

Литература

- 1. Временные методические указания по проведению геохимических поисков на закрытых и полузакрытых территориях / С.В. Соколов, А.Г. Марченко, С.С. Шевченко и др. СПб.: ВСЕГЕИ, 2005. 98 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Лист S – 48– оз. Таймыр (восточная часть). Объяснительная записка. // Науч. ред. В.Ф. Проскурнин – СПб: Картфабрика ВСЕГЕИ, 2009. 253 с.+5 вкл. (Минприроды России, Роснедра, ФГУП «ВСЕГЕИ», МУП «ПГРЭ», ОАО «МАГЭ»).
- Проскурнин В.Ф., Гавриш А.В. Минерагенический потенциал золота Таймыро-Североземельской провинции // Самородное золото: типохимизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований. М.: ИГЕМ РАН, 2010. Т. 2. С. 153-155.
- Соколов С.В., Макарова Ю.В., Юрченко Ю.Ю., Баранов А.И. Опыт проведения геохимических работ в пределах Барковско-Ждановского золоторудного района // Золото северного обрамления Пацифика. Тезисы докладов горно-геологической конференции. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2011. С. 263-265.
- 5. Соколов С.В. Структуры аномальных геохимических полей и прогноз оруденения. Санкт-Петербург: 1998. 154 с
- Sokolov S.V., Marchenko A.G., Shevchenko S.S. e.a. New approaches to geochemical exploration for deep-seated and covered mineral deposits // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, V. 71, Issue 15, Supplement 1. P. A953.