

СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, номер 9, 2022

| | |
|--|-----|
| Изотопно-геохимические особенности циркона из пижемского титанового месторождения (Средний Тиман) как отражение гидротермальных процессов <i>С. Г. Скублов, А. Б. Макеев, А. О. Красоткина, С. Е. Борисовский, С.-Х. Ли, Ч.-Л. Ли</i> | 807 |
| Редкоземельные элементы в кальците Au-Cu-порфировой минерализации Кутуевского рудопроявления (Южный Урал) по данным LA-ICP-MS <i>С. Е. Знаменский, Д. А. Артемьев, Н. Н. Анкушева</i> | 830 |
| Условия образования протолитов метapelитов верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны Байкало-Патомского складчатого пояса <i>В. Н. Подковыров, А. В. Маслов</i> | 842 |
| Равновесно-кинетическое моделирование поведения урана в системе подземные воды–U-содержащий алевролит в условиях активного водообмена <i>М. В. Мироненко, Е. С. Сидкина, А. И. Малов</i> | 864 |
| Флюидная эмиссия метана из донных отложений эстуария реки Черной (Севастопольский регион, Крым) <i>Т. В. Малахова, А. И. Мурашова</i> | 872 |
| Оценка потоков биогенных веществ на границе раздела вода–дно в мелководных бассейнах залива Петра Великого (Японское море) <i>П. Я. Тищенко, Г. В. Борисенко, Ю. А. Барабанищikov, Г. Ю. Павлова, А. А. Рюмина, С. Г. Сагалаев, П. Ю. Семкин, П. П. Тищенко, О. А. Уланова, М. Г. Швецова, Е. М. Шкирникова</i> | 881 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|---|-----|
| Условия образования кварц-лазулитовой минерализации на горе Черная, Приполярный Урал (по данным изучения флюидных включений) <i>Н. В. Сокерина, Н. Ю. Никулова, М. Ю. Сокерин, С. И. Исаенко, С. О. Зорина</i> | 896 |
|---|-----|

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИРКОНА ИЗ ПИЖЕМСКОГО ТИТАНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ ТИМАН) КАК ОТРАЖЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2022 г. С. Г. Скублов^{a, b, *}, А. Б. Макеев^{c, **}, А. О. Красоткина^a, С. Е. Борисовский^c, С.-Х. Ли^d, Ч.-Л. Ли^d

^aИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

^cИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^dИнститут геологии и геофизики Китайской академии наук, Лаборатория эволюции литосферы, Бейтунченг Вест Роуд, 19, Пекин, 100029 Китай

*e-mail: skublov@yandex.ru

**e-mail: abmakeev@mail.ru

Поступила в редакцию 02.08.2021 г.

После доработки 17.10.2021 г.

Принята к публикации 21.10.2021 г.

Комплексное изотопно-геохимическое исследование циркона (изотопный состав кислорода, редкоэлементный состав и U–Pb SIMS датирование) из двух проб (50 точек) красноцветных и сероцветных рудоносных песчаников Пижемского месторождения (Средний Тиман) позволило установить, что в спектре значений возраста в обеих пробах наиболее часто встречаются значения около 1200 и 1500 млн лет. Для циркона из красноцветных песчаников установлены три меньших по интенсивности возрастных пика с отметками около 1400, 1800 и 2220 млн лет. Для циркона из сероцветных песчаников были установлены два меньших по интенсивности пика с отметками около 1270 и 1050 млн лет. В обеих пробах циркон моложе 1000 млн лет не был установлен. Это свидетельствует о том, что малоручейская титаноносная толща не древнее 1000 млн лет, сам же возраст месторождения может быть установлен по другим минералам-геохронометрам. Не менее четверти от общего числа зерен циркона имеет повышенное содержание неформульных элементов-примесей, приуроченное к темным в катодолюминесценции доменам и каймам. Суммарное содержание REE в них может превышать 23000 ppm. Спектры распределения REE пологие за счет повышения содержания LREE с редуцированными положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалиями. Суммарное содержание элементов-примесей, включая REE, может превышать 6.5 мас. %. Содержание Y достигает аномально высокого значения 30850 ppm. Также фиксируется повышенное содержание P, Ca и Ti, что не позволяет использовать титан для оценки температуры кристаллизации циркона. На дискриминационных диаграммах (La–Sm_N/La_N и U–Ca) циркон с повышенным содержанием элементов-примесей попадает в область гидротермального циркона, или циркона, испытавшего флюидное воздействие. Остальной циркон имеет геохимические характеристики неизменного циркона магматического генезиса. В пробе рудоносных красноцветных песчаников 6 точек циркона из 25 имеют значение δ¹⁸O ниже, чем “мантийная метка” (от 2.2 до 5.1‰). Столь значительное понижение δ¹⁸O можно объяснить только воздействием высокотемпературных гидротермальных процессов. Проведенное изотопно-геохимическое исследование циркона является доводом в пользу гидротермально-метаморфического (а не осадочно-россыпного) генезиса Пижемского титанового месторождения.

Ключевые слова: циркон, Пижемское месторождение, Средний Тиман, гидротермальные процессы, U–Pb возраст, геохимия редкоземельных элементов, изотопный состав кислорода

DOI: 10.31857/S0016752522090060

ВВЕДЕНИЕ

На севере Вольско-Вымской гряды (Средний Тиман) расположено Пижемское псевдорутил-лейкоксен-кварцевое месторождение, факт открытия которого был признан за АО РУСТИТАН

Федеральным агентством по недропользованию в феврале 2021 г. Месторождение является крупнейшим в России и мире по запасам и ресурсам титанового и кварцевого (стекольного) сырья, а также уникальным по наличию попутных ценных

компонентов. ГКЗ РФ и РОСНЕДРА в 2020 г утвердили запасы Пижемского месторождения на разведанной части лицензионной площади АО РУСТИТАН (10 км²) в количестве 300 млн т титановой руды (12.8 млн т TiO₂), 151 тыс т циркона, а также значительные запасы железных руд в виде гематита и кварцевых песчаников стекольного качества. Так как само месторождение имеет значительно большую площадь – 90 км², то прогнозные ресурсы титановой руды оцениваются в 7 млрд т, а циркона в 1 млн т. Проект освоения Пижемского месторождения включен в Стратегию развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечение национальной безопасности на период до 2035 г. Правительством РФ утвержден проект строительства федеральной железнодорожной магистрали Сосногорск–Инди́га, которая пройдет вблизи месторождения и будет способствовать его освоению.

Вопросы генезиса, возраста и источника рудного вещества Пижемского месторождения является предметом научных дискуссий. Рядом исследователей Пижемское месторождение и сопряженное с ним рудопроявление Ичетью рассматриваются как коры выветривания и/или россыпи среднедевонского возраста (Плякин, Ершова, 2010; и др.). С другой стороны, в работах А.Б. Макеева и его коллег (Макеев, Дудар, 2001; Макеев, Борисовский, 2013; и др.) развивается гидротермально-метаморфогенная модель генезиса этих объектов. Аргументированная поддержка той или иной гипотезы требует комплексного изотопно-геохимического исследования промышленно важных акцессорных минералов изучаемых рудных объектов, таких как циркон, рутил и монацит (Макеев, Скублов, 2016). Будучи одновременно минералами-геохронометрами, они несут важную информацию о геологических процессах формирования месторождений.

Ранее на ограниченном фактическом материале (35 точек) было проведено U-Pb датирование (SHRIMP-II) циркона из титановых руд Пижемского месторождения (Макеев и др., 2016). В результате был установлен широкий разброс значений возраста в интервале от 2740 до 334 млн лет. Самая молодая единичная датировка циркона (334 млн лет) могла быть связана с лабораторной контаминацией пробы или нарушением U-Pb системы циркона в результате гидротермального воздействия. Помимо этого, в выборке было установлено более 10% зерен циркона с аномально высоким суммарным содержанием Y и REE (до 1–3.5 мас. %), коррелирующим с содержанием P. Как и для рудопроявления Ичетью, такой циркон из Пижемского месторождения относится к особому “тиманскому” типу иттрий-фосфор-редкоземельного циркона (Макеев, Скублов, 2016).

С целью верификации полученных ранее данных, накопления раздельно сведений по циркону

в двух залежах месторождения, относящихся к разным минералого-технологическим типам руд, было проведено дополнительное датирование циркона из двух проб – красноцветных (КТП-18) и сероцветных песчаников (СТП-25). Датирование сопровождалось исследованием редкоземельного состава и изотопного состава кислорода “в той же точке”, что для циркона из титановых месторождений Среднего Тимана было проведено впервые. Нерешенной задачей остается определение возраста и источника редкометалльной минерализации Пижемского месторождения, в том числе циркона, который имеет здесь промышленный интерес. В качестве методического подхода для определения возраста и возможности сравнения результатов выбран U-Pb-метод (SHRIMP), поскольку он уже неоднократно использован нами в тиманском регионе.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Титаноносные песчаники Пижемского месторождения слагают малоручейскую свиту (PR₃mr), которая распространена локально (6 × 18 км) на севере Вольско-Вымской гряды (Средний Тиман) на площади примерно 90 км², образуя Пижемскую депрессию. Отложения малоручейской свиты (PR₃mr) с угловым и стратиграфическим несогласием залегают на метаморфических породах (глинистых лунжит-серицит-каолинит-кварцевых сланцах) лунвожской свиты неопротерозоя (PR₃lv). Титаноносная толща перекрывается аллювиально-дельтовыми мономинеральными кварцевыми (98 мас. % SiO₂) среднедевонскими песчаниками пижемской свиты (D₂pz) (стекольного качества) и вулканогенно-осадочной толщей позднего девона (D₃fr), в строении которой принимают участие базальтовые покровы мощностью до 10 м и их туфы. Геологическое строение толщи и минералогические особенности титановых руд Пижемского месторождения близки Ярегскому месторождению Южного Тимана (лейкоксен-кварцевому), но в отличие от последнего пижемские псевдорутит-лейкоксен-кварцевые песчаники не содержат нефти (Макеев, Дудар, 2001; Макеев и др., 2012). В минеральном составе тяжелой фракции преобладает лейкоксен, содержание его в песчаниках варьирует в пределах 5–15%. Кроме того, присутствует реликтовый ильменит (только в сероцветных песчаниках PR₃mr²), лейкоксенизированный ильменит – псевдорутит, Fe-рутил, лейкоксен, циркон, рутил, монацит-куларит (Макеев, 2016). Для руд характерна также наложенная сидеритизация, каолинизация и ожелезнение (в виде гематита и гетита). Мощность рудной малоручейской толщи (PR₃mr¹⁻²) изменяется от 10 до 140 м, увеличиваясь на северо-восток, и определяется палеорельефом, образуя две сближенные

чашеобразные линзовидные залежи (Западную и Восточную), удлинённые в СЗ направлении. Отсутствие руководящих окаменелостей не позволяет определить возраст титаноносной толщи, кроме как досреднедевонский, однако, вопреки этому тиманские геологи-производственники датируют малоручейскую толщу среднедевонской по аналогии с титаноносными песчаниками Ярегского месторождения, Южный Тиман (Цаплин и др., 1988), что также является спорным положением (Макеев и др., 2020). По Rb-Sr изотопным данным возраст малоручейской титаноносной толщи определен как позднерифейский – 685 млн лет (Чернышев и др., 2010).

Объектом исследования в настоящей работе послужил циркон из двух проб рудоносных песчаников Пижемского месторождения. Проба КТП-18 была отобрана из рудоносных красноцветных песчаников (PR_3mr^1). Данная проба составлена из 4 рядовых керновых проб двух скважин – 3907 (координаты 9526.095; 7180.265) и 3910 (координаты 9525.642; 7179.897). Проба СТП-25 была отобрана из рудоносных сероцветных песчаников (PR_3mr^2), вскрытых канавой КУ-1 (координаты 9525.468; 7179.095).

Среднее содержание TiO_2 в пижемских сероцветных песчаниках средней малоручейской толщи (PR_3mr^2) – 6 мас. %, при мощности пласта 0–12 м (в среднем 6 м), в красноцветных песчаниках нижней малоручейской толщи (PR_3mr^1), соответственно, 3.5 мас. % и 5–40 м (в среднем 27 м). На восток и северо-восток лицензионного участка мощность рудных пластов значительно увеличивается до 40 и 100 м, соответственно, так же как и мощность перекрывающих осадочных и вулканогенно-осадочных толщ.

Нижняя красноцветная малоручейская толща (PR_3mr^1), которая представлена переслаиванием псевдорутил-лейкоксен-кварцевых песчаников, гравелитов, алевролитов и каолинит-серицитовых глин, характеризуется максимальным накоплением Fe (в виде гематита, гетита и сидерита), а также Y, Ba, Sr и Rb. Максимальное содержание Rb – в аргиллитоподобных глинах. Элементами-индикаторами рудной титаноносной средней малоручейской толщи (PR_3mr^2) являются: 3.2–13.5 мас. % TiO_2 ; 0.10–0.36 мас. % ZrO_2 ; 0.88–5.21 мас. % Fe_2O_3 ; 0.023–0.224 мас. % MnO; 217–478 ppm V; 261–538 ppm Sr; 30–323 ppm Ba; 49–99 ppm Nb; 8–65 ppm Rb. Максимальное накопление характерно для Ti, Zr, Nb, REE, Mn и V. В верхней малоручейской толще (PR_3mr^3) содержание всех этих компонентов резко снижается: 0.17–1.2 мас. % TiO_2 ; 0.017–0.064 мас. % ZrO_2 ; 0.20–0.73 мас. % Fe_2O_3 ; 0.003–0.015 мас. % MnO; 15–136 ppm V; 55–363 ppm Sr; 30–248 ppm Ba; 3–29 ppm Nb; 8–39 ppm Rb. Пижемские песчаники

(D_{2pz}) стекольного качества характеризуются близким к кларковым содержанием анализируемых компонентов на грани чувствительности анализа. Главный показатель качества стекольных песчаников – содержание железа (Fe_2O_3) – варьирует от 0.01 до 0.25 мас. %. Граница между D_{2pz} песчаниками и верхней малоручейской толщей устанавливается по резкому увеличению в последней содержания Sr и Ba.

Пересчет полных XRF-анализов на минеральный состав ясно показывает, что главным породообразующим минералом титаноносных песчаников является кварц – его содержание в породах уменьшается (средние значения) от сероцветных песчаников PR_3mr^2 (64.4%, $n = 19$) к красноцветным PR_3mr^1 (53%, $n = 92$) и далее к алевролитам (45.9%, $n = 22$). В эту же сторону уменьшается содержание рудных минералов псевдорутила (4.57–3.58–1.12%), лейкоксена (6.28–3.55–1.54%), циркона (0.120–0.072–0.075%), пирита (0.32–0.14–0.15%), а также каолинита (5.75–5.21–5.65%). И, наоборот, в эту же сторону сверху вниз увеличивается содержание силикатных глинистых и железистых минералов – гидромусковита (13.9–24.9–33.0%); хлорита (1.6–2.63–3.31%); сидерита (2.34–3.44–3.65%); гематита (0.66–4.25–5.27%); а также апатита (0.10–0.20–0.16%). Т.е. вверх по разрезу увеличивается содержание рудных полезных минералов за счет уменьшения нерудных силикатов и железорудных минералов (гематита и сидерита). Наблюдаемая обратная корреляция между содержаниями сидерита и гематита означает, что гематит образуется по сидериту в процессе его окисления. Количество ильменита уменьшается вниз по разрезу, что свидетельствует об ослаблении интенсивности гидротермального преобразования пород в направлении снизу вверх.

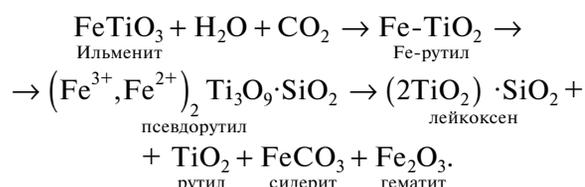
Модель генезиса месторождения

Генезис Пижемского месторождения является предметом дискуссий. Вначале была высказана гипотеза о россыпной природе Пижемского месторождения (Калужный, 1965, 1982; Цаплин и др., 1988; Игнатъев, Бурцев, 1997; и др.). Разными исследователями предлагались аллювиальная, аллювиально-дельтовая, прибрежно-морская, пролювиальная с конусами выноса россыпные модели генезиса этого месторождения. Во всех случаях первоисточником рудного вещества предполагалась кора выветривания по нижележащим рифейским сланцам фундамента. В последнее время установлено множество фактов, доказывающих несостоятельность этой точки зрения (Макеев и др., 2010; Макеев, 2014; и др.). Среди них стоит отметить: 1. Отсутствие латеральной и фациальной зональности для рудной малоручейской толщи; 2. Отсутствие классического разреза коры

выветривания рифейских сланцев (которые предполагались коренным источником ильменита и лейкоксена); 3. Несоответствие уровня содержания Ti в сланцевых породах рифейского фундамента и в руде Пижемского месторождения, включающее аккумуляцию Ti в таких масштабах при образовании коры выветривания по сланцам; 4. Размерность кварца в микрзернистых рифейских глинистых сланцах фундамента не соответствует мелко-крупной размерности кварца и обломков жильного кварца в гравелитовых прослоях рудной малоручейской титаноносной толщи, что не позволяет предполагать образование рудной толщи (PR₃mr) по корам выветривания глинистых сланцев (PR₃lv). Кроме того, отсутствуют какие-либо признаки химических кор выветривания по глинистым рифейским сланцам в пределах Вольско-Вымской гряды Среднего Тимана. Из минералогических критериев следует упомянуть; 1. Остроугольность и неокатанность кварца в песчаниках Пижемского месторождения; 2. Игольчатую форму новообразованного рутила, исключаящую его дальний перенос и россыпное происхождение (Макеев, 2016); 3. Признаки гидротермального образования сидерита in situ (многочисленные секущие прожилки, мощностью 1–2 мм); 4. Изотопный состав углерода сидерита пижемских руд такой же, как у углерода алмаза вышезалегающего проявления Ичетью (Макеев и др., 2003; Макеев, Носик, 2009).

По мнению авторов Пижемское титановое месторождение имеет коренное происхождение, а именно фреато-магматическое. Само Пижемское месторождение по форме рудных тел напоминает кальдеру, характеризуется ячеистым строением с чашеобразными глубокими выемками в фундаменте (глубиной до 100 м), заполненными песчано-глинистым материалом и имеющими пространственную связь с глубинными разломами. Об этом свидетельствуют геологические разрезы, составленные по материалам разведочного бурения. Заполнение Пижемской кальдеры песчано-глинистым материалом, возможно, происходило по типу грязевых вулканов. Источником тепла и инициатором подобного процесса могло быть глубинное внедрение неопротерозойских базальтоидов или других магм, их взаимодействие с метеорными водами. Последние, образуя агрессивный флюид, разрушали лампрофиры (нахождение которых предполагается на некоторой глубине под Пижемским месторождением, аналогичных по составу четласским – предполагаемого источника титана Пижемского месторождения) и выносили продукты их разрушения в кальдеру. Доказательством того, что протолитом титановых руд были именно лампрофиры, а не сланцы, являются результаты изучения типоморфных особенностей породообразующих и аксессуарных минералов обоих объектов (Макеев, Брянчанинова, 2009;

Макеев, 2016; и др.). Отсутствие дальнего переноса материала доказывается формой кластогенного остроугольного, совершенно не окатанного кварца. Материал кальдеры (малоручейской титаноносной толщи) сформировался в агрессивной среде (CO₂ + водный флюид) и поэтому не содержит биоты, – по сути зернистые разности пород титановых руд являются продуктами разрушения щелочно-ультраосновных пород. Лейкоксенизация ильменита происходила в гидротермальных условиях при температуре не менее 300°C с участием углекислого газа и водного флюида с растворенным в нем SiO₂:



Для гидротермально-метаморфического преобразования ильменита в лейкоксен потребовались многие миллионы тонн углекислого газа – количество сопоставимое с запасами руд. Это эндогенный углекислый газ, такое его количество невозможно получить из атмосферы (Макеев, 2016).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Циркон был выделен в ИГГД РАН из ультра-тяжелой фракции проб с помощью электромагнитной сепарации и тяжелых жидкостей по стандартной методике. Предварительно ультратяжелый концентрат (плотность более 4 г/см³) был выделен на гравитационном столе из мелких фракций (–0.25 мм, 20 кг проб) рудных песчаников. Концентрат состоял на 70% из циркона, 20% рутила и 2% монацита-куларита.

Локальное U–Pb датирование циркона (по 25 точек в каждой пробе) выполнено на ионном микрозонде SHRIMP-II (ЦИИ ВСЕГЕИ). Измерения U–Pb проводились по методике описанной (Williams, 1998). Интенсивность первичного пучка O₂ составляла 4 нА, диаметр кратера составлял около 20 мкм. Полученные данные обрабатывались с помощью программы SQUID (Ludwig, 2001). Соотношение U/Pb нормировано на значение стандарта циркона TEMORA и 91500. Ошибки единичных анализов (отношения U/Pb и возраст) находятся на уровне 1σ, а погрешности вычисленных согласованных возрастов и пересечений с конкордией – на уровне 2σ. График с конкордией построен с помощью программы ISOPLOT/EX (Ludwig, 2003). Непосредственно перед геохронологическим исследованием в ЦИИ ВСЕГЕИ была проведена съемка циркона в режиме катодolumинесценции (CL) на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500S с CL-детектором CLI/QUA 2.

Содержание REE и редких элементов в цирконе определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН) по методике описанной (Hinton, Upton, 1991; Федотова и др., 2008). Точность определения составляет 10–15% для элементов с концентрацией >1 ppm и 10–20% для элементов с концентрацией 0.1–1 ppm, предел обнаружения составляет 5–10 ppb. Размер кратера составляет примерно 20 мкм. При построении спектров распределения REE состав циркона нормирован к составу хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Температура кристаллизации циркона рассчитана с помощью термометра “Ti-в-цирконе” (Watson et al., 2006).

Изотопный состав кислорода исследован на ионном микрозонде Cameca-1280 (Институт геологии и геофизики Китайской академии наук) в максимально однородных доменах циркона по методике, приведенной в (Gao et al., 2014). Первичный пучок Cs⁺ определял размер анализируемой области в форме квадрата со стороной около 15–20 мкм. Каждый анализ состоял из 16 циклов измерения отношения ¹⁸O/¹⁶O. Измеренные ¹⁸O/¹⁶O были нормализованы на стандарт VSMOW (¹⁸O/¹⁶O = 0.0020052). Фактор приборного фракционирования масс (IMF) определялся с помощью измерения стандарта циркона TEMORA-2 ($\delta^{18}\text{O} = 8.20\text{‰}$, SD = 0.13) (14 анализов) и контролировался независимым измерением стандартов циркона 91500 ($\delta^{18}\text{O} = 9.98\text{‰}$, SD = 0.10) (7 анализов) и M257 ($\delta^{18}\text{O} = 13.99\text{‰}$, SD = 0.24) (7 анализов), имплантированных в тот же препарат.

Циркон из пробы СТП-25, заметно отличающийся своим составом (повышенным содержанием неформульных элементов-примесей), был дополнительно проанализирован методом EPMA на микрозонде JEOL JXA-8200 с пятью волновыми спектрометрами (ИГЕМ РАН) по стандартным методикам (Макеев и др., 2015б, 2020).

Состав пород был проанализирован на оксиды главных элементов и ряд редких элементов методом XRF (PW 2400 Phillips Analytical) в ИГЕМ РАН по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристика циркона

Циркон из пробы КТП-18 в основном представлен округлыми зернами (к. уд. 1.5–2), достигающими 150–200 мкм по длинной оси. Удлиненные зерна с четко выраженными гранями призмы редки (например, зерно с точкой 5 на рис. 1а). Внутреннее строение зерен характеризуется варьирующей по толщине полос ростовой осцилляционной зональностью, преимущественно в серых и темно-серых тонах. Ряд зерен имеет каймы, отличающиеся более темной, вплоть до черной, окраской в CL,

толщина которых не превышает 20–30 мкм (зерна с точками 8, 14, 24). Ряд зерен целиком практически черные в CL-изображении, и могут иметь корродированные границы (зерно с точкой 28А).

В пробе СТП-25 доля удлиненных зерен (к. уд. достигает 4) увеличивается (рис. 1б). Внутреннее строение также характеризуется ростовой осцилляционной зональностью, являющейся признаком циркона магматического генезиса. В центральной части некоторых зерен осцилляционная зональность размыта (зерна с точками 9, 25 на рис. 1б). Особенностью пробы является присутствие зерен со светло-серой окраской в CL (зерна с точками 4, 20). Некоторые зерна имеют каймы темного оттенка в CL, толщина которых не превышает 20–30 мкм (зерна с точками 7, 22). Также присутствуют зерна циркона, темные в CL-изображении, с пятнистой текстурой или с отсутствием зональности (например, зерно с точками 29, 30).

U-Pb возраст циркона

Результаты U-Pb датирования циркона из пробы КТП-18 (25 точек) показали, что подавляющая часть точек (21 точка) является конкордантной (D не более 5%, табл. 1). Заметно дискордантными (D = 39 и 78% соответственно) являются высокоурановые каймы циркона (точки 8 и 17). Также дискордантность (40 и 24%) проявлена в двух темных в CL центральных частях циркона (точки 6 и 18). На вероятностном графике значений ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb-возраста циркона (рис. 2а) четко фиксируется два максимума в распределении ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb-возраста – около 1170 и 1500 млн лет. Кроме этого, присутствуют три меньших по интенсивности пика с отметками около 1400, 1800 и 2220 млн лет. Пик с отметкой около 1800 млн лет расположен обособленно от трех других пиков, по сути дела, сливающихся в возрастном интервале 1100–1550 млн лет. Следует отметить, что циркон моложе 1000 млн лет не был установлен.

В пробе СТП-25 только две точки (7 и 22), представляющие каймы циркона, демонстрируют дискордантность (13 и 18% соответственно, табл. 2). На графике (рис. 2б) явно выражены два максимума в распределении ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb-возраста – около 1200 и 1500 млн лет. Два меньших по интенсивности пика с отметками около 1270 и 1050 млн лет примыкают к наиболее проявленному пику с отметкой около 1200 млн лет, образуя возрастной кластер с границами около 1000–1350 млн лет. Как и для вышерассмотренной пробы, циркон с возрастом моложе 1000 млн лет не был установлен.

Состав циркона

По своему составу циркон из пробы КТП-18 может быть условно разделен на две группы – с

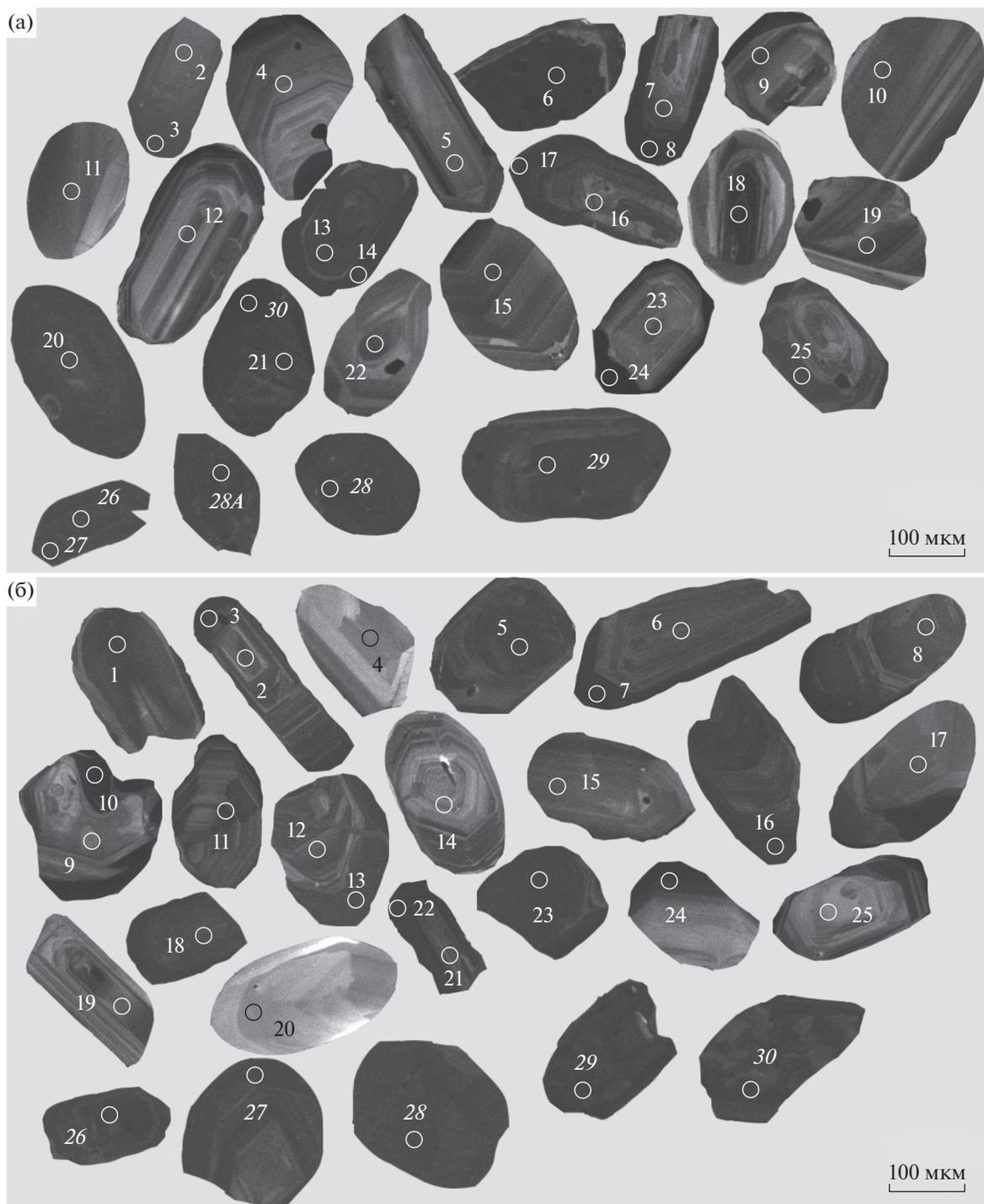


Рис. 1. Катодолуминесцентное изображение циркона из рудоносных песчаников Пижемского месторождения: проба КТП-18 из красноцветных песчаников (а) и проба СТП-25 из сероцветных песчаников (б). Показано положение точек определения U–Pb возраста и анализа редких элементов. Исследование изотопного состава кислорода проведено с незначительным сдвигом от обозначенных точек. Точки, в которых не проводилось определение возраста, отмечены курсивом. Номера точек соответствуют табл. 1 и 2.

умеренным содержанием элементов-примесей и обогащенный неформульными редкими элементами (табл. 1). В первую группу попадает основная часть проанализированного циркона (21 точка). Спектры распределения REE в цирконе из

первой группы характеризуются дифференцированным от легких к тяжелым REE распределением (отношение Lu_N/La_N в среднем равняется 5748) с проявленными положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалиями (рис. 3а). Суммарное содер-

Таблица 1. Изотопно-геохимическая характеристика циркона из рудоносных красноцветных песчаников Пижемского месторождения (проба КТП-18, точки 1-30)

| Компонент | Первая группа (“нормальное” содержание элементов-примесей) | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 4 | 5 | 7 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| La | 0.15 | 0.08 | 0.10 | 0.07 | 0.23 | 0.11 | 0.09 | 0.48 | 0.14 | 0.34 | 1.09 | 0.05 |
| Ce | 8.97 | 10.5 | 17.7 | 9.04 | 15.6 | 95.6 | 10.1 | 57.5 | 36.4 | 31.5 | 24.0 | 34.7 |
| Pr | 0.41 | 0.16 | 0.28 | 0.65 | 0.25 | 0.68 | 0.64 | 1.66 | 0.32 | 0.85 | 2.61 | 0.15 |
| Nd | 3.63 | 1.65 | 3.37 | 11.3 | 2.90 | 12.6 | 9.35 | 18.1 | 5.13 | 7.74 | 21.7 | 3.65 |
| Sm | 7.39 | 3.25 | 5.70 | 19.7 | 8.34 | 18.5 | 13.3 | 19.8 | 9.66 | 15.2 | 28.4 | 10.1 |
| Eu | 1.47 | 0.29 | 0.75 | 3.35 | 0.72 | 3.35 | 0.82 | 7.77 | 2.66 | 2.10 | 8.98 | 0.14 |
| Gd | 18.3 | 17.1 | 19.4 | 89.2 | 19.3 | 76.9 | 56.0 | 76.5 | 50.1 | 32.1 | 102 | 58.4 |
| Dy | 66.7 | 73.1 | 77.8 | 330 | 89.5 | 226 | 176 | 248 | 180 | 128 | 258 | 231 |
| Er | 131 | 158 | 146 | 581 | 190 | 439 | 306 | 469 | 347 | 300 | 527 | 423 |
| Yb | 250 | 291 | 259 | 868 | 350 | 752 | 451 | 874 | 590 | 605 | 1027 | 620 |
| Lu | 39.9 | 47.7 | 43.3 | 134 | 58.9 | 127 | 74.8 | 125 | 99.1 | 100 | 166 | 90.9 |
| Li | 19.7 | 50.6 | 10.6 | 0.21 | 3.68 | 19.1 | 10.3 | 6.49 | 6.83 | 0.13 | 1.75 | 12.7 |
| P | 192 | 177 | 236 | 357 | 460 | 244 | 171 | 279 | 434 | 437 | 798 | 192 |
| Ca | 29.9 | 4.15 | 9.51 | 12.0 | 230 | 8.17 | 2.98 | 42.6 | 12.0 | 26.5 | 68.4 | 4.95 |
| Ti | 16.9 | 21.5 | 40.2 | 8.08 | 12.3 | 16.2 | 8.82 | 20.6 | 17.4 | 14.7 | 15.4 | 5.31 |
| Sr | 1.34 | 0.56 | 0.51 | 1.24 | 0.89 | 1.05 | 0.83 | 1.63 | 1.02 | 1.25 | 2.10 | 0.93 |
| Y | 724 | 844 | 845 | 3172 | 1061 | 2403 | 1372 | 2568 | 1915 | 1505 | 2847 | 2245 |
| Nb | 49.9 | 17.8 | 25.5 | 18.7 | 10.0 | 11.3 | 15.4 | 8.81 | 7.14 | 14.3 | 11.9 | 15.3 |
| Ba | 5.69 | 2.33 | 2.64 | 2.54 | 2.66 | 2.77 | 1.77 | 6.14 | 2.08 | 3.96 | 8.99 | 1.92 |
| Hf | 11312 | 12805 | 13280 | 10591 | 11993 | 9871 | 10088 | 8480 | 11103 | 13852 | 15731 | 10942 |
| Th | 37.3 | 67.2 | 55.1 | 41.3 | 94.8 | 173 | 82.9 | 179 | 74.9 | 321 | 281 | 127 |
| U | 117 | 256 | 98.6 | 102 | 156 | 142 | 163 | 227 | 119 | 661 | 1197 | 322 |
| Th/U | 0.32 | 0.26 | 0.56 | 0.41 | 0.61 | 1.21 | 0.51 | 0.79 | 0.63 | 0.49 | 0.24 | 0.39 |
| Eu/Eu* | 0.38 | 0.12 | 0.22 | 0.24 | 0.17 | 0.27 | 0.09 | 0.61 | 0.37 | 0.29 | 0.51 | 0.02 |
| Ce/Ce* | 8.83 | 22.0 | 25.2 | 10.1 | 15.7 | 85.9 | 10.0 | 15.6 | 42.0 | 14.2 | 3.45 | 92.9 |
| ΣREE | 528 | 602 | 573 | 2046 | 736 | 1752 | 1098 | 1897 | 1321 | 1223 | 2168 | 1472 |
| ΣLREE | 13.2 | 12.4 | 21.5 | 21.1 | 19.0 | 109 | 20.2 | 77.8 | 42.0 | 40.4 | 49.5 | 38.6 |
| ΣHREE | 506 | 587 | 545 | 2002 | 708 | 1621 | 1064 | 1792 | 1266 | 1165 | 2081 | 1423 |
| Lu _N /La _N | 2603 | 5633 | 4041 | 18088 | 2426 | 11491 | 7827 | 2488 | 6941 | 2859 | 1466 | 16364 |
| Lu _N /Gd _N | 17.6 | 22.5 | 18.0 | 12.2 | 24.7 | 13.4 | 10.8 | 13.2 | 16.0 | 25.2 | 13.1 | 12.6 |
| Sm _N /La _N | 80.1 | 63.8 | 88.4 | 442 | 57.1 | 278 | 231 | 65.8 | 112 | 72.0 | 41.9 | 301 |
| T(Ti), °C | 791 | 816 | 883 | 725 | 761 | 787 | 732 | 811 | 794 | 778 | 782 | 690 |
| δ ¹⁸ O | 7.96 | 6.19 | 7.83 | 2.22 | 6.50 | 5.77 | 5.50 | 5.97 | 6.98 | 6.02 | 5.99 | 5.51 |
| +/- | 0.12 | 0.16 | 0.27 | 0.12 | 0.20 | 0.14 | 0.31 | 0.17 | 0.21 | 0.15 | 0.47 | 0.18 |
| Возраст | 1145 | 1179 | 1159 | 1362 | 1800 | 1815 | 1376 | 1384 | 1511 | 1164 | 1162 | 1088 |
| +/- | 44 | 21 | 40 | 33 | 18 | 21 | 26 | 33 | 32 | 15 | 11 | 24 |
| D, % | -3 | -3 | -7 | +0 | -2 | -1 | -1 | +3 | -4 | -4 | -2 | -0 |

Таблица 1. Продолжение

| Компонент | Первая группа (“нормальное” содержание элементов-примесей) | | | | | | | | |
|----------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| | 16 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
| La | 3.48 | 4.84 | 0.04 | 0.29 | 0.17 | 0.07 | 0.07 | 1.37 | 23.4 |
| Ce | 53.2 | 139 | 25.6 | 10.6 | 14.4 | 12.9 | 19.2 | 20.3 | 80.0 |
| Pr | 9.11 | 12.0 | 0.08 | 1.18 | 0.56 | 0.11 | 0.22 | 3.44 | 8.91 |
| Nd | 69.4 | 96.7 | 1.51 | 11.2 | 5.04 | 1.92 | 3.46 | 29.0 | 47.0 |
| Sm | 59.5 | 89.7 | 5.23 | 19.8 | 11.7 | 8.05 | 5.30 | 23.6 | 22.6 |
| Eu | 14.3 | 25.4 | 0.33 | 2.82 | 1.60 | 0.65 | 0.98 | 5.85 | 0.79 |
| Gd | 116 | 224 | 19.1 | 63.4 | 30.5 | 25.6 | 24.9 | 36.1 | 60.0 |
| Dy | 254 | 443 | 76.6 | 223 | 102 | 103 | 85.2 | 58.2 | 166 |
| Er | 355 | 505 | 169 | 403 | 198 | 227 | 198 | 68.1 | 317 |
| Yb | 602 | 757 | 307 | 653 | 366 | 410 | 389 | 171 | 534 |
| Lu | 95.9 | 119 | 51.0 | 106 | 59.4 | 68.4 | 68.6 | 34.5 | 87.0 |
| Li | 40.4 | 4.68 | 32.0 | 47.9 | 96.3 | 28.4 | 16.2 | 111 | 6.16 |
| P | 452 | 1721 | 155 | 453 | 213 | 260 | 182 | 82 | 445 |
| Ca | 179 | 1284 | 3.12 | 63.0 | 48.0 | 3.96 | 9.84 | 132 | 478 |
| Ti | 404 | 55.1 | 10.3 | 17.2 | 11.2 | 16.6 | 8.13 | 13.9 | 12.0 |
| Sr | 4.38 | 12.7 | 0.57 | 2.31 | 1.31 | 0.60 | 0.69 | 3.06 | 1.16 |
| Y | 2209 | 3521 | 838 | 2317 | 1109 | 1221 | 1081 | 482 | 1694 |
| Nb | 22.4 | 5.45 | 12.9 | 5.12 | 10.2 | 6.96 | 10.7 | 11.6 | 7.04 |
| Ba | 21.1 | 42.5 | 1.88 | 8.89 | 5.16 | 2.18 | 2.22 | 15.8 | 3.66 |
| Hf | 13161 | 11566 | 12584 | 12438 | 13827 | 11470 | 9479 | 15207 | 11687 |
| Th | 193 | 666 | 102 | 179 | 137 | 65.4 | 58.1 | 58.1 | 79.6 |
| U | 571 | 912 | 302 | 820 | 510 | 184 | 107 | 792 | 297 |
| Th/U | 0.34 | 0.73 | 0.34 | 0.22 | 0.27 | 0.36 | 0.54 | 0.07 | 0.27 |
| Eu/Eu* | 0.53 | 0.55 | 0.10 | 0.24 | 0.26 | 0.14 | 0.26 | 0.61 | 0.07 |
| Ce/Ce* | 2.29 | 4.40 | 109 | 4.41 | 11.3 | 35.6 | 36.2 | 2.26 | 1.34 |
| ΣREE | 1633 | 2416 | 655 | 1494 | 790 | 859 | 795 | 451 | 1348 |
| ΣLREE | 135 | 252 | 27.2 | 23.3 | 20.1 | 15.0 | 22.9 | 54.1 | 159 |
| ΣHREE | 1424 | 2049 | 623 | 1448 | 757 | 835 | 766 | 368 | 1165 |
| Lu _N /La _N | 266 | 238 | 12511 | 3516 | 3408 | 9417 | 8855 | 243 | 35.8 |
| Lu _N /Gd _N | 6.70 | 4.31 | 21.6 | 13.5 | 15.7 | 21.6 | 22.3 | 7.74 | 11.7 |
| Sm _N /La _N | 27.4 | 29.7 | 213 | 109 | 112 | 184 | 114 | 27.6 | 1.55 |
| T(Ti), °C | 1224 | 920 | 746 | 793 | 753 | 790 | 725 | 773 | 759 |
| δ ¹⁸ O | 4.04 | 6.14 | 6.65 | 10.03 | 7.95 | 5.35 | 6.43 | 4.10 | 5.07 |
| +/- | 0.22 | 0.18 | 0.18 | 0.12 | 0.15 | 0.19 | 0.21 | 0.44 | 0.20 |
| Возраст | 1516 | 2218 | 1183 | 1274 | 1483 | 1279 | 1497 | 1498 | 1198 |
| +/- | 21 | 11 | 29 | 40 | 11 | 28 | 28 | 10 | 16 |
| D, % | +6 | +24 | -2 | -0 | -1 | -3 | -4 | -5 | -4 |

Таблица 1. Окончание

| Компонент | Вторая группа (повышенное содержание элементов-примесей) | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 3 | 6 | 8 | 17 | 26 | 27 | 28 | 28А | 29 | 30 |
| La | 41.2 | 32.4 | 11.4 | 55.6 | 72.0 | 70.9 | 17.8 | 67.5 | 26.6 | 36.6 |
| Ce | 489 | 360 | 210 | 850 | 1167 | 1107 | 528 | 1071 | 529 | 654 |
| Pr | 113 | 81.9 | 46.3 | 201 | 267 | 247 | 82.6 | 236 | 119 | 154 |
| Nd | 829 | 648 | 393 | 1653 | 2253 | 2046 | 689 | 1904 | 986 | 1330 |
| Sm | 529 | 437 | 345 | 1392 | 1925 | 1695 | 656 | 1593 | 863 | 1224 |
| Eu | 137 | 102 | 92.8 | 344 | 464 | 426 | 178 | 431 | 239 | 330 |
| Gd | 1014 | 732 | 761 | 2165 | 3144 | 2899 | 1514 | 2892 | 1851 | 2718 |
| Dy | 1427 | 902 | 1235 | 3142 | 4463 | 4388 | 2477 | 4486 | 2936 | 3710 |
| Er | 1174 | 857 | 1020 | 2483 | 3571 | 3436 | 2310 | 3491 | 2492 | 3392 |
| Yb | 1642 | 1824 | 1303 | 3455 | 5116 | 4898 | 2987 | 5045 | 3189 | 4208 |
| Lu | 250 | 333 | 204 | 510 | 741 | 706 | 413 | 740 | 472 | 612 |
| Li | 77.7 | 78.2 | 15.6 | 33.8 | 22.1 | 33.6 | 54.0 | 39.7 | 2.85 | 8.58 |
| P | 1168 | 1192 | 2915 | 4978 | 6475 | 7039 | 5545 | 7224 | 7960 | 12725 |
| Ca | 3049 | 1957 | 1917 | 3178 | 5275 | 6171 | 3194 | 5355 | 4220 | 6804 |
| Ti | 267 | 175 | 151 | 419 | 693 | 750 | 176 | 684 | 309 | 431 |
| Sr | 56.0 | 83.9 | 33.9 | 106 | 135 | 151 | 93.1 | 122 | 89.3 | 150 |
| Y | 9217 | 6350 | 8539 | 21009 | 29480 | 28693 | 16023 | 29710 | 22367 | 30850 |
| Nb | 46.1 | 73.3 | 18.7 | 43.0 | 42.7 | 69.6 | 28.4 | 53.3 | 38.6 | 13.8 |
| Ba | 479 | 276 | 128 | 721 | 602 | 597 | 337 | 552 | 470 | 851 |
| Hf | 16542 | 18701 | 15600 | 17617 | 13467 | 14239 | 12318 | 16349 | 16078 | 19867 |
| Th | 424 | 306 | 455 | 1364 | 2301 | 2364 | 2471 | 1271 | 973 | 925 |
| U | 1470 | 1516 | 1334 | 2765 | 3566 | 4417 | 1520 | 4633 | 2061 | 2670 |
| Th/U | 0.29 | 0.20 | 0.34 | 0.49 | 0.65 | 0.54 | 1.63 | 0.27 | 0.47 | 0.35 |
| Eu/Eu* | 0.57 | 0.55 | 0.55 | 0.60 | 0.57 | 0.59 | 0.55 | 0.61 | 0.58 | 0.55 |
| Ce/Ce* | 1.73 | 1.69 | 2.21 | 1.95 | 2.04 | 2.02 | 3.33 | 2.05 | 2.27 | 2.11 |
| ΣREE | 7647 | 6310 | 5621 | 16250 | 23180 | 21920 | 11851 | 21956 | 13701 | 18368 |
| ΣLREE | 1473 | 1123 | 661 | 2760 | 3758 | 3471 | 1317 | 3279 | 1661 | 2175 |
| ΣHREE | 5507 | 4648 | 4523 | 11754 | 17033 | 16328 | 9700 | 16653 | 10939 | 14639 |
| Lu _N /La _N | 58.4 | 99.2 | 172 | 88.3 | 99.1 | 96.0 | 223 | 106 | 171 | 161 |
| Lu _N /Gd _N | 1.99 | 3.69 | 2.17 | 1.90 | 1.91 | 1.97 | 2.21 | 2.07 | 2.06 | 1.82 |
| Sm _N /La _N | 20.6 | 21.6 | 48.4 | 40.1 | 42.8 | 38.3 | 58.9 | 37.8 | 52.0 | 53.6 |
| T(Ti), °C | 1149 | 1079 | 1057 | 1231 | 1335 | 1353 | 1080 | 1332 | 1174 | 1237 |
| δ ¹⁸ O | 7.00 | 3.43 | 5.12 | 5.57 | — | — | — | — | — | — |
| +/- | 0.12 | 0.13 | 0.21 | 0.08 | — | — | — | — | — | — |
| Возраст | 1141 | 1414 | 1211 | 1569 | — | — | — | — | — | — |
| +/- | 13 | 14 | 19 | 75 | — | — | — | — | — | — |
| D, % | +5 | +40 | +39 | +78 | — | — | — | — | — | — |

Примечание. Прочерк — измерение не проводилось. Приведен ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb-возраст, млн лет. D, % — дискордантность.

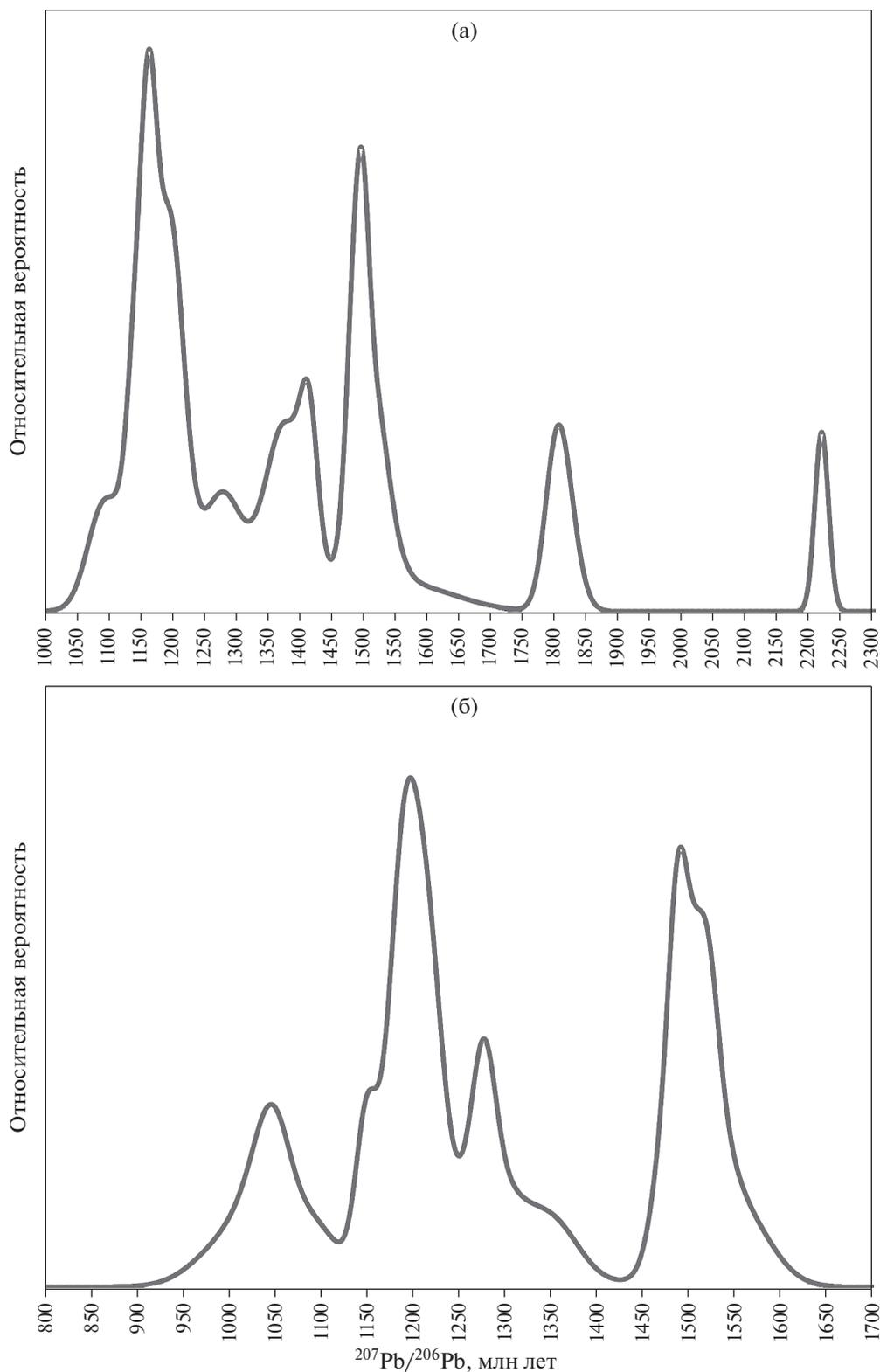


Рис. 2. Вероятностные графики значений $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -возраста циркона из пробы КТП-18 (а) и пробы СТП-25 (б).

жание REE в этой группе варьирует от 451 до 2416 ppm, величина Ce-аномалии Ce/Ce^* составляет в среднем 26, величина отрицательной Eu-аномалии $\text{Eu}/\text{Eu}^* - 0.29$.

Суммарное содержание элементов-примесей, включая REE, в этой группе достаточно умеренное и составляет в среднем 1.60 мас. %. Среднее содержание U составляет 384 ppm, Th – 146 ppm,

Таблица 2. Изотопно-геохимическая характеристика циркона из рудоносных сероцветных песчаников Пижемского месторождения (проба СТП-25, точки 1-30)

| Компонент | Первая группа (“нормальное” содержание элементов-примесей) | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| La | 0.46 | 0.06 | 0.16 | 0.19 | 0.11 | 0.08 | 0.74 | 0.19 | 0.07 | 0.85 | 0.12 | 0.27 |
| Ce | 46.7 | 16.9 | 17.4 | 35.7 | 16.1 | 17.0 | 35.6 | 21.8 | 9.49 | 12.7 | 22.4 | 24.5 |
| Pr | 1.14 | 0.10 | 0.24 | 1.31 | 0.15 | 0.14 | 2.61 | 0.49 | 0.05 | 1.54 | 0.43 | 0.81 |
| Nd | 14.5 | 1.78 | 2.70 | 17.4 | 2.39 | 2.58 | 24.9 | 6.26 | 0.69 | 13.80 | 6.98 | 10.1 |
| Sm | 25.4 | 7.59 | 6.44 | 22.7 | 4.80 | 10.23 | 31.7 | 10.30 | 2.74 | 18.1 | 15.9 | 17.1 |
| Eu | 1.62 | 0.54 | 0.78 | 6.66 | 0.44 | 0.85 | 5.78 | 1.27 | 0.26 | 3.43 | 2.11 | 2.33 |
| Gd | 93.4 | 27.8 | 18.9 | 53.5 | 23.9 | 38.3 | 56.4 | 37.2 | 13.4 | 23.1 | 45.3 | 34.7 |
| Dy | 334 | 126 | 92 | 107 | 103 | 151 | 144 | 132 | 69.8 | 53.1 | 130 | 111 |
| Er | 690 | 287 | 236 | 156 | 226 | 304 | 259 | 263 | 179 | 81.0 | 242 | 226 |
| Yb | 1125 | 494 | 436 | 240 | 395 | 521 | 468 | 443 | 359 | 134 | 401 | 410 |
| Lu | 185 | 81.9 | 67.3 | 37.9 | 64.3 | 82.6 | 73.9 | 69.2 | 60.8 | 20.0 | 68.0 | 67.9 |
| Li | 28.1 | 50.6 | 73.1 | 12.4 | 17.5 | 0.84 | 4.70 | 1.15 | 31.1 | 96.1 | 32.4 | 57.3 |
| P | 620 | 285 | 222 | 82.8 | 201 | 253 | 378 | 204 | 289 | 196 | 145 | 243 |
| Ca | 27.9 | 4.25 | 16.8 | 21.5 | 10.8 | 4.49 | 132 | 35.4 | 12.1 | 95.3 | 5.11 | 54.6 |
| Ti | 88.2 | 10.6 | 9.18 | 42.1 | 12.6 | 16.7 | 17.6 | 8.76 | 3.90 | 17.3 | 23.4 | 14.6 |
| Sr | 1.42 | 0.75 | 0.70 | 0.67 | 0.67 | 0.73 | 1.70 | 0.79 | 0.34 | 3.34 | 0.67 | 0.90 |
| Y | 3797 | 1503 | 1213 | 957 | 1211 | 1640 | 1401 | 1339 | 873 | 493 | 1377 | 1195 |
| Nb | 11.6 | 8.64 | 11.0 | 4.70 | 12.3 | 7.35 | 15.5 | 19.9 | 5.64 | 5.26 | 3.45 | 7.44 |
| Ba | 5.26 | 1.44 | 2.07 | 3.12 | 2.90 | 2.82 | 7.30 | 5.03 | 2.45 | 5.10 | 2.53 | 3.94 |
| Hf | 10867 | 12725 | 13724 | 10474 | 13566 | 12252 | 13672 | 12784 | 14681 | 12398 | 10974 | 12026 |
| Th | 471 | 114 | 92.9 | 104 | 124 | 97.7 | 162 | 97.0 | 49.8 | 45.7 | 174 | 161 |
| U | 591 | 468 | 571 | 91.7 | 527 | 324 | 780 | 372 | 177 | 865 | 370 | 548 |
| Th/U | 0.80 | 0.24 | 0.16 | 1.13 | 0.24 | 0.30 | 0.21 | 0.26 | 0.28 | 0.05 | 0.47 | 0.29 |
| Eu/Eu* | 0.10 | 0.11 | 0.21 | 0.58 | 0.13 | 0.13 | 0.42 | 0.20 | 0.13 | 0.51 | 0.24 | 0.29 |
| Ce/Ce* | 15.6 | 51.3 | 21.2 | 17.0 | 30.7 | 38.1 | 6.20 | 17.2 | 37.7 | 2.68 | 24.3 | 12.6 |
| ΣREE | 2517 | 1043 | 878 | 678 | 836 | 1129 | 1103 | 985 | 695 | 362 | 934 | 904 |
| ΣLREE | 62.8 | 18.8 | 20.5 | 54.5 | 18.7 | 19.8 | 63.9 | 28.7 | 10.3 | 28.9 | 29.9 | 35.7 |
| ΣHREE | 2427 | 1016 | 851 | 594 | 812 | 1098 | 1001 | 945 | 682 | 312 | 886 | 849 |
| Lu _N /La _N | 3852 | 12900 | 4026 | 1875 | 5769 | 9462 | 962 | 3460 | 8485 | 227 | 5622 | 2389 |
| Lu _N /Gd _N | 16.0 | 23.8 | 28.8 | 5.73 | 21.8 | 17.4 | 10.6 | 15.0 | 36.8 | 6.99 | 12.2 | 15.8 |
| Sm _N /La _N | 87.8 | 199 | 64.0 | 187 | 71.5 | 195 | 68.5 | 85.6 | 63.7 | 34.1 | 219 | 100 |
| T(Ti), °C | 980 | 749 | 735 | 888 | 764 | 791 | 796 | 731 | 666 | 794 | 824 | 777 |
| δ ¹⁸ O | 7.17 | 6.98 | 6.44 | 6.53 | 6.21 | 7.52 | 7.65 | 7.86 | 9.11 | 8.42 | 7.29 | 7.05 |
| +/- | 0.12 | 0.23 | 0.20 | 0.23 | 0.14 | 0.16 | 0.09 | 0.13 | 0.18 | 0.14 | 0.16 | 0.17 |
| Возраст | 1277 | 1206 | 1220 | 1560 | 1498 | 1036 | 1000 | 1191 | 1527 | 1520 | 1203 | 1187 |
| +/- | 12 | 19 | 14 | 31 | 13 | 25 | 36 | 23 | 20 | 12 | 20 | 15 |
| D, % | -5 | -9 | -6 | -2 | -4 | +1 | +13 | -7 | -5 | -1 | -7 | -0 |

Таблица 2. Продолжение

| Компонент | Первая группа (“нормальное” содержание элементов-примесей) | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 23 | 24 | 25 |
| La | 0.85 | 0.20 | 1.83 | 0.05 | 9.76 | 0.13 | 0.02 | 0.47 | 0.15 | 0.22 | 0.03 |
| Ce | 38.1 | 15.5 | 39.7 | 14.5 | 35.6 | 7.85 | 1.55 | 12.9 | 14.5 | 31.0 | 8.45 |
| Pr | 0.48 | 0.32 | 7.49 | 0.14 | 3.11 | 0.58 | 0.07 | 1.91 | 0.50 | 0.16 | 0.08 |
| Nd | 5.86 | 6.01 | 67.9 | 2.30 | 17.4 | 9.10 | 0.95 | 18.8 | 8.32 | 1.64 | 1.47 |
| Sm | 13.9 | 14.2 | 46.2 | 6.48 | 10.3 | 14.4 | 2.38 | 22.4 | 16.1 | 3.46 | 5.33 |
| Eu | 2.77 | 1.02 | 10.2 | 0.26 | 0.52 | 1.07 | 0.33 | 3.86 | 0.54 | 0.36 | 0.47 |
| Gd | 42.1 | 58.5 | 82.6 | 31.0 | 29.1 | 59.2 | 12.8 | 44.5 | 69.8 | 14.1 | 17.3 |
| Dy | 145 | 201 | 194 | 123 | 88.3 | 187 | 46.8 | 129 | 245 | 70.2 | 73.2 |
| Er | 304 | 374 | 299 | 245 | 176 | 332 | 91.5 | 239 | 452 | 192 | 167 |
| Yb | 525 | 579 | 516 | 424 | 292 | 519 | 177 | 403 | 730 | 456 | 305 |
| Lu | 87.9 | 96.4 | 80.0 | 66.4 | 45.5 | 84.5 | 30.5 | 64.1 | 114 | 78.3 | 51.3 |
| Li | 15.1 | 8.39 | 0.37 | 19.9 | 0.46 | 6.83 | 2.00 | 17.0 | 31.3 | 72.0 | 3.40 |
| P | 545 | 184 | 484 | 286 | 395 | 259 | 91.4 | 418 | 727 | 151 | 206 |
| Ca | 135 | 6.56 | 155 | 4.72 | 421 | 11.6 | 6.30 | 79.5 | 4.06 | 6.47 | 3.72 |
| Ti | 32.5 | 11.8 | 67.4 | 23.5 | 26.7 | 27.4 | 34.8 | 21.8 | 26.6 | 13.4 | 26.8 |
| Sr | 1.11 | 0.76 | 1.41 | 0.71 | 0.75 | 0.58 | 0.26 | 1.37 | 0.85 | 1.27 | 0.26 |
| Y | 1596 | 2111 | 1668 | 1325 | 928 | 1855 | 509 | 1295 | 2462 | 964 | 859 |
| Nb | 5.24 | 4.70 | 11.7 | 14.7 | 8.99 | 8.39 | 2.08 | 4.88 | 8.55 | 15.9 | 8.69 |
| Ba | 3.07 | 2.03 | 6.03 | 2.29 | 2.56 | 1.71 | 3.30 | 3.81 | 1.02 | 2.32 | 0.76 |
| Hf | 10403 | 9764 | 14370 | 13269 | 12114 | 11737 | 8730 | 14287 | 12610 | 14961 | 11989 |
| Th | 79.6 | 73.8 | 232 | 68.4 | 98.8 | 46.5 | 5.95 | 119 | 271 | 299 | 45 |
| U | 104 | 241 | 919 | 183 | 336 | 123 | 30.8 | 628 | 570 | 569 | 70 |
| Th/U | 0.76 | 0.31 | 0.25 | 0.37 | 0.29 | 0.38 | 0.19 | 0.19 | 0.48 | 0.53 | 0.64 |
| Eu/Eu* | 0.35 | 0.11 | 0.50 | 0.06 | 0.09 | 0.11 | 0.18 | 0.37 | 0.05 | 0.16 | 0.15 |
| Ce/Ce* | 14.4 | 14.9 | 2.59 | 44.0 | 1.56 | 6.89 | 9.53 | 3.28 | 12.9 | 40.4 | 45.3 |
| ΣREE | 1166 | 1345 | 1345 | 914 | 708 | 1216 | 364 | 939 | 1651 | 848 | 629 |
| ΣLREE | 45.3 | 22.0 | 117 | 17.0 | 65.9 | 17.7 | 2.58 | 34.1 | 23 | 33.1 | 10.0 |
| ΣHREE | 1104 | 1308 | 1172 | 890 | 631 | 1182 | 358 | 879 | 1611 | 811 | 613 |
| Lu _N /La _N | 1002 | 4691 | 421 | 14109 | 45.0 | 6278 | 12661 | 1306 | 7527 | 3479 | 19467 |
| Lu _N /Gd _N | 16.9 | 13.3 | 7.83 | 17.3 | 12.6 | 11.6 | 19.3 | 11.7 | 13.2 | 44.8 | 24.0 |
| Sm _N /La _N | 26.4 | 115 | 40.5 | 229 | 1.69 | 177 | 165 | 75.7 | 176 | 25.5 | 336 |
| T(Ti), °C | 859 | 758 | 945 | 825 | 838 | 840 | 866 | 817 | 838 | 770 | 838 |
| δ ¹⁸ O | 5.49 | 5.95 | 6.29 | 7.37 | 5.69 | 6.96 | 5.26 | 6.98 | 7.43 | 7.38 | 6.98 |
| +/- | 0.11 | 0.21 | 0.25 | 0.21 | 0.19 | 0.17 | 0.15 | 0.19 | 0.14 | 0.24 | 0.24 |
| Возраст | 1284 | 1278 | 1488 | 1195 | 1505 | 1352 | 1246 | 1090 | 1193 | 1475 | 1521 |
| +/- | 38 | 29 | 10 | 28 | 18 | 29 | 74 | 27 | 16 | 15 | 43 |
| D, % | -5 | -6 | +2 | -4 | -1 | -2 | -1 | +1 | -5 | -2 | -0 |

Таблица 2. Окончание

| Компонент | Вторая группа (повышенное содержание элементов-примесей) | | | | | | |
|----------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 13 | 22 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| La | 7.56 | 9.5 | 23.6 | 35.9 | 34.5 | 22.5 | 24.3 |
| Ce | 125 | 157 | 706 | 644 | 448 | 342 | 314 |
| Pr | 33.2 | 32.8 | 121 | 166 | 120 | 93.9 | 97.5 |
| Nd | 303 | 324 | 1393 | 1804 | 1084 | 965 | 975 |
| Sm | 230 | 336 | 1463 | 2084 | 773 | 904 | 787 |
| Eu | 52.7 | 87.8 | 344 | 462 | 186 | 203 | 184 |
| Gd | 361 | 596 | 2038 | 2681 | 1133 | 1342 | 1134 |
| Dy | 560 | 956 | 2733 | 2960 | 1570 | 1834 | 1640 |
| Er | 556 | 992 | 2411 | 2222 | 1322 | 1540 | 1226 |
| Yb | 886 | 1427 | 3351 | 3366 | 1841 | 2160 | 1783 |
| Lu | 141 | 208 | 513 | 567 | 276 | 336 | 286 |
| Li | 97.5 | 81.8 | 4.80 | 6.67 | 24.5 | 46.9 | 36.9 |
| P | 2294 | 3701 | 8592 | 9485 | 6680 | 7815 | 7808 |
| Ca | 1184 | 1680 | 3532 | 3568 | 3203 | 3704 | 3484 |
| Ti | 111 | 349 | 405 | 525 | 238 | 617 | 510 |
| Sr | 9.5 | 14.9 | 43.1 | 36.3 | 24.0 | 33.3 | 28.6 |
| Y | 3327 | 6748 | 18120 | 17516 | 9629 | 10960 | 9327 |
| Nb | 8.60 | 11.4 | 44.7 | 26.1 | 21.5 | 26.8 | 31.1 |
| Ba | 34.6 | 55.7 | 235 | 206 | 74.3 | 134 | 122 |
| Hf | 15086 | 16081 | 11276 | 18556 | 15359 | 14083 | 14734 |
| Th | 287 | 689 | 2877 | 1604 | 407 | 1024 | 307 |
| U | 1402 | 1726 | 1834 | 3015 | 1588 | 2103 | 2086 |
| Th/U | 0.20 | 0.40 | 1.57 | 0.53 | 0.26 | 0.49 | 0.15 |
| Eu/Eu* | 0.56 | 0.60 | 0.61 | 0.60 | 0.61 | 0.56 | 0.59 |
| Ce/Ce* | 1.91 | 2.14 | 3.19 | 2.02 | 1.68 | 1.80 | 1.56 |
| ΣREE | 3255 | 5125 | 15097 | 16994 | 8788 | 9743 | 8451 |
| ΣLREE | 469 | 523 | 2244 | 2651 | 1687 | 1424 | 1411 |
| ΣHREE | 2503 | 4179 | 11046 | 11796 | 6142 | 7212 | 6070 |
| Lu _N /La _N | 179 | 210 | 210 | 152 | 77.1 | 144 | 113 |
| Lu _N /Gd _N | 3.15 | 2.82 | 2.04 | 1.71 | 1.97 | 2.03 | 2.04 |
| Sm _N /La _N | 48.8 | 56.5 | 99.3 | 93.1 | 35.9 | 64.3 | 51.8 |
| T(Ti), °C | 1011 | 1196 | 1225 | 1276 | 1129 | 1310 | 1270 |
| δ ¹⁸ O | 7.30 | 7.22 | — | — | — | — | — |
| +/- | 0.21 | 0.49 | — | — | — | — | — |
| Возраст | 1149 | 1048 | — | — | — | — | — |
| +/- | 12 | 18 | — | — | — | — | — |
| D, % | +3 | +18 | — | — | — | — | — |

Примечание. Прочерк – измерение не проводилось. Приведен ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb-возраст, млн лет. D, % – дискордантность.

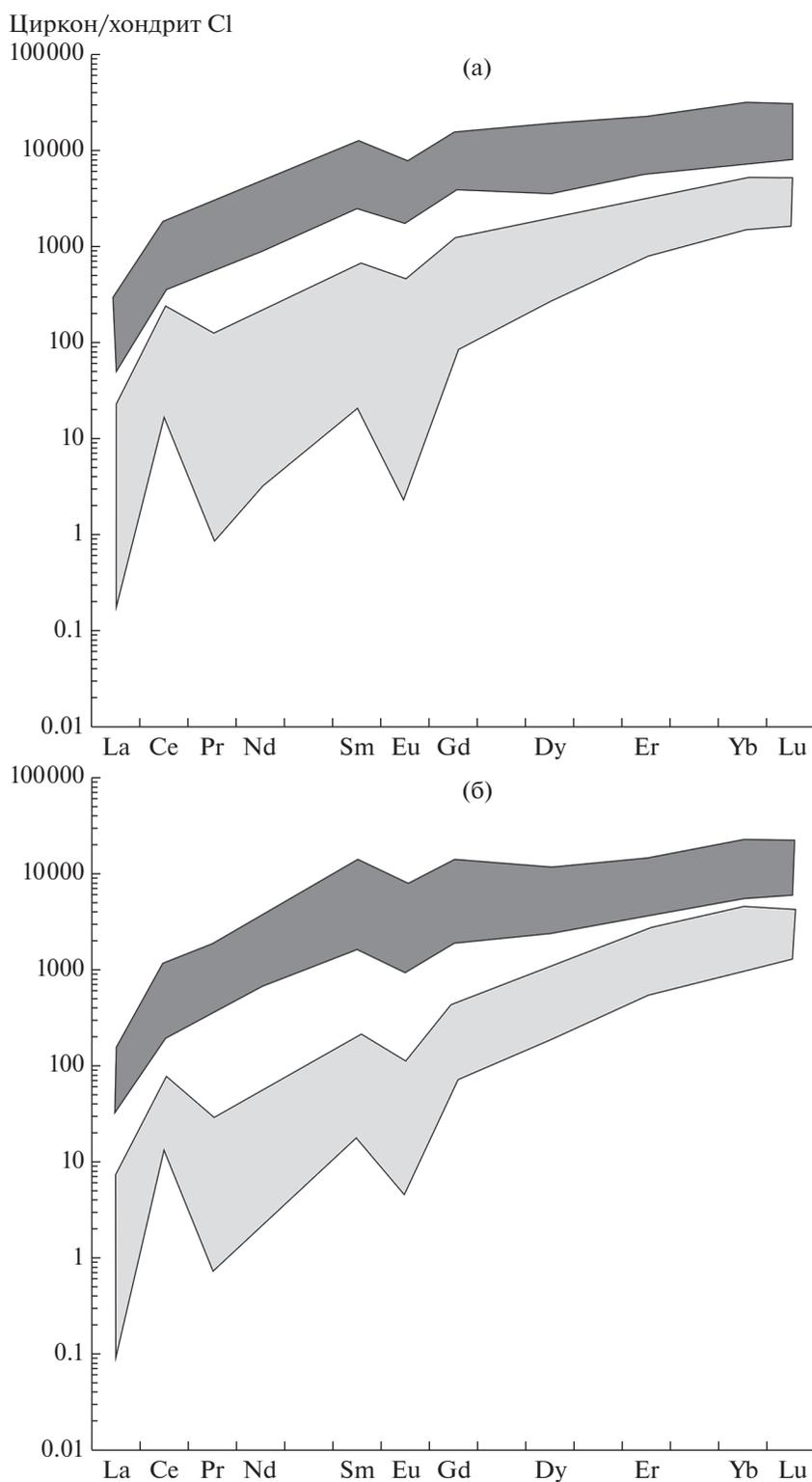


Рис. 3. Спектры распределения REE для циркона из пробы КТП-18 (а) и пробы СТП-25 (б). Светло-серым цветом показан циркон первой группы, темно-серым – второй группы.

Th/U отношение варьирует от 0.07 до 1.21 (в среднем 0.45). Содержание Hf изменяется в широких пределах (от 8480 до 15731 ppm), достигая в среднем 11975 ppm. Содержание Y, коррелирующее с

содержанием тяжелых REE, варьирует от 482 до 3521 ppm, составляя в среднем 1713 ppm. Содержание P в среднем равняется 378 ppm, Ca – 68 ppm (за исключением точки 18). Содержание

Ti также является “обычным” для магматического циркона – в среднем 17 ppm (за исключением точки 16), что отвечает температуре кристаллизации циркона около 780°C.

Повышенное содержание несовместимых для циркона редких элементов было установлено в дополнительно проанализированных на редко-элементный состав темных в CL-изображении зернах (точки 26–30 и 6), а также в некоторых темных в CL каймах циркона (точки 3, 8, 17). Эти 10 точек отличаются заметно увеличенным содержанием всего спектра REE (от 5621 до 23180 ppm при среднем содержании 14681 ppm). Спектры распределения REE в них лежат выше на графике и не пересекаются со спектрами для циркона из основной группы. Спектры распределения REE вышоложены, в основном, за счет увеличения содержания легких REE (отношение Lu_N/La_N в среднем равняется 127). Положительная Ce- и отрицательная Eu-аномалии в значительной степени редуцированы (рис. 3а). Отношение Ce/Ce^* составляет в среднем 2.1, $Eu/Eu^* - 0.57$.

Суммарное содержание элементов-примесей, включая REE, в этой группе циркона из пробы КТП-18 составляет в среднем 6.58 мас. %. Среднее содержание U возрастает до 2595 ppm, Th – 1285 ppm, при этом Th/U отношение в среднем составляет 0.52, что близко к значению для первой группы циркона. Содержание Hf увеличивается в среднем до 16078 ppm. Содержание Y достигает аномально высокого значения 30850 ppm, составляя в среднем 20224 ppm. Содержание P в среднем равняется 5722 ppm, Ca – 4112 ppm. Содержание Ti изменяется в пределах 151–750 ppm, что не позволяет использовать его для оценки температуры кристаллизации циркона.

Циркон из пробы СТП-25 аналогично может быть разделен на две группы – с умеренным содержанием элементов-примесей и с аномально повышенным. Первая группа включает в себя 23 точки циркона (табл. 2). Спектры распределения REE в цирконе из первой группы характеризуются дифференцированным от легких к тяжелым REE распределением (отношение Lu_N/La_N в среднем равняется 5653) с четко выраженными положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалиями (рис. 3б). Суммарное содержание REE в этой группе варьирует от 362 до 2517 ppm, Ce/Ce^* составляет в среднем 20, $Eu/Eu^* - 0.23$.

Суммарное содержание элементов-примесей, включая REE, в этой группе циркона равняется в среднем 1.57 мас. %. Среднее содержание U составляет 411 ppm, Th – 132 ppm, Th/U отношение варьирует от 0.05 до 1.13 (в среднем 0.38). Содержание Hf изменяется в широких пределах (от 8730 до 14961 ppm), достигая в среднем 12364 ppm. Содержание Y составляет в среднем 1416 ppm. Содержание P в среднем равняется 299 ppm, Ca –

55 ppm. Среднее содержание Ti 25 ppm отвечает температуре кристаллизации циркона около 810°C.

Повышенное содержание несовместимых для циркона редких элементов было установлено в пробе СТП-25 в темных в CL-изображении зернах (точки 26–30), а также в некоторых темных в CL каймах циркона (точки 13 и 22). Эти 7 точек отличаются высоким содержанием всего спектра REE (от 3255 до 16994 ppm при среднем содержании 9636 ppm). Спектры распределения REE в них вышоложены (отношение Lu_N/La_N в среднем равняется 155). Положительная Ce- и отрицательная Eu-аномалиями в значительной степени редуцированы (рис. 3б). Отношение Ce/Ce^* составляет в среднем 2.0, $Eu/Eu^* - 0.59$.

Суммарное содержание элементов-примесей, включая REE, в этой группе циркона составляет в среднем 4.86 мас. %. Среднее содержание U возрастает до 1965 ppm, Th – 1028 ppm, при этом Th/U отношение в среднем составляет 0.52. Содержание Hf увеличивается в среднем до 15025 ppm. Содержание Y достигает 18120 ppm, составляя в среднем 10804 ppm. Содержание P в среднем равняется 6624 ppm, Ca – 2908 ppm. Содержание Ti варьирует в пределах 111–617 ppm, что, как и в случае с аналогичной группой циркона из пробы КТП-18, не позволяет применить этот элемент для оценки температуры кристаллизации циркона.

Характер изменения зерен циркона из рудоносных песчаников Пижемского месторождения (проба СТП-25), приводящий к их обогащению неформульными элементами-примесями, наглядно виден на детальном BSE-изображении (рис. 4). Участки и зоны, обогащенные примесными элементами, выделяются темным цветом в BSE-изображении и приурочены к системам трещин в кристаллах и пограничным участкам между центральной частью зерна и каймой. По всей видимости, именно в эти ослабленные зоны и проникнул флюид, обогащенный несовместимыми элементами. При этом изменение циркона может затрагивать целиком узкую полосу осцилляционной зональности, практически не отражаясь на составе параллельной ей полоски. По всей видимости, измененная полоска изначально была более высокоурановой (темной в BSE-изображении), чем параллельная ей светлая низкоурановая полоска, и из-за этого частично метамиктной. Как следствие, нарушенность кристаллической структуры в пределах конкретного домена циркона, облегчает вхождение переносимых флюидом неформульных элементов-примесей. Наглядной иллюстрацией может служить сравнение состава циркона в точках 4 и 5 (рис. 4, табл. 3). По данным EPMA, в точке 4 (светлая в BSE полоска) содержание P_2O_5 составляет всего лишь 0.05 мас. %. Содержание Y_2O_3 также невелико – 0.13 мас. %. Содержание примесных элементов Al и Fe либо

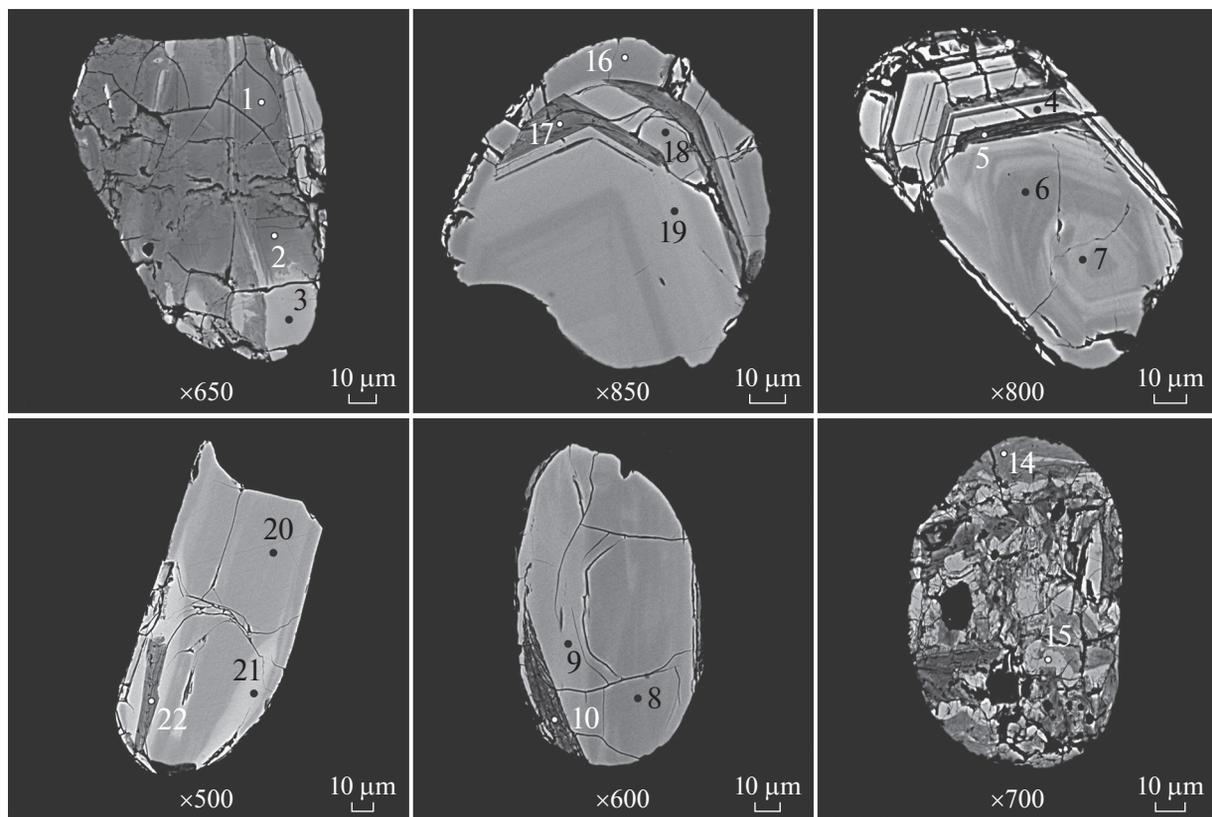


Рис. 4. Изображение циркона из сероцветных песчаников Пижемского месторождения (проба СТП-25) в обратно-отраженных электронах (BSE). Точками показано положение анализов методом EPMA, отвечающее табл. 3.

ниже порога обнаружения, либо на его уровне. Буквально на расстоянии первых микрон, в пределах темной в BSE полосы (точка 5), состав циркона радикально изменяется – содержание ZrO_2 и SiO_2 уменьшается на 11.7 и 9.5 мас. % соответственно. При этом увеличивается содержание P_2O_5 на более чем 4 мас. %, Y_2O_3 – на 2.5 мас. %. Содержание оксидов Al и Fe вырастает в сумме почти на 5 мас. %, оксидов U и Th – в сумме примерно на 1 мас. %. Следует отметить, что суммарное содержание измеряемых методом EPMA оксидов уменьшается примерно на 7, до 93.4 мас. %. Такой дефицит суммы предполагает вхождение в состав измененного циркона гидроген-иона в качестве компенсации заряда при гетеровалентном изоморфном замещении четырехвалентных Zr и Si на трехвалентные элементы-примеси. Процесс изменения состава циркона под влиянием флюида может затрагивать различный объем зерна – от локальных участков типа полосок осцилляционной зональности, как было рассмотрено выше, до значительного объема зерна (точки 1, 2 и 14, 15 на рис. 4).

Изотопный состав кислорода

Для циркона из пробы КТП-18, не обогащенного неформульными элементами-примесями (пер-

вая группа), значение $\delta^{18}O$ составляет в среднем 6.11‰, по 21 определению. При этом, за исключением двух точек, значение $\delta^{18}O$ варьирует в диапазоне от 4 до 8‰ (табл. 1). Для циркона, имеющего повышенное содержание несовместимых элементов, значение $\delta^{18}O$ составляет в среднем (по 4 определениям) 5.28‰, изменяясь в пределах от 3.43 до 7.00‰.

Для циркона из пробы СТП-25, не обогащенного неформульными элементами-примесями (первая группа), значение $\delta^{18}O$ составляет в среднем 6.96‰, по 23 определениям. Минимальное значение равняется 5.26‰, максимальное – 9.11‰ (табл. 2). Для циркона, имеющего повышенное содержание несовместимых элементов, значение $\delta^{18}O$ было определено только в двух точках и составило 7.30 и 7.22‰.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав циркона как отражение флюидного воздействия

Исследованный циркон демонстрирует сильную положительную корреляцию между содержанием Y и REE (рис. 5а). При этом в нижней части графика обособляется группа точек, представляющих циркон серого оттенка в CL-изображении

Таблица 3. Химический состав (мас. %) зерен циркона из Пижемского месторождения (метод EPMA)

| Точка | ZrO ₂ | SiO ₂ | HfO ₂ | P ₂ O ₅ | Y ₂ O ₃ | Dy ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | TiO ₂ | UO ₂ | ThO ₂ | Сумма |
|-------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-----------------|------------------|--------|
| 1 | 58.42 | 25.91 | 0.93 | 2.51 | 1.29 | 0.04 | 0.13 | 2.19 | 1.12 | 1.14 | 0.07 | 0.19 | 0.22 | 94.14 |
| 2 | 57.68 | 23.87 | 0.89 | 3.40 | 1.56 | 0.05 | 0.12 | 2.21 | 1.25 | 1.68 | 0.06 | 0.18 | 0.27 | 93.23 |
| 3 | 66.28 | 32.59 | 1.03 | 0.03 | 0.16 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | — | 0.01 | 0.06 | 0.05 | 100.25 |
| 4 | 66.26 | 32.75 | 1.49 | 0.06 | 0.13 | — | 0.02 | — | 0.01 | — | — | 0.05 | 0.03 | 100.80 |
| 5 | 54.59 | 23.23 | 1.06 | 4.30 | 2.58 | 0.08 | 0.19 | 3.57 | 1.34 | 1.36 | 0.07 | 0.39 | 0.67 | 93.42 |
| 6 | 66.67 | 32.63 | 1.01 | 0.04 | 0.04 | — | 0.02 | — | 0.01 | — | 0.01 | 0.01 | — | 100.44 |
| 7 | 65.93 | 32.45 | 1.00 | 0.13 | 0.29 | — | 0.04 | — | 0.01 | 0.01 | — | 0.04 | 0.03 | 99.92 |
| 8 | 66.07 | 32.46 | 1.32 | 0.20 | 0.19 | — | 0.03 | 0.01 | 0.01 | — | — | 0.02 | — | 100.32 |
| 9 | 65.51 | 32.62 | 1.38 | 0.26 | 0.26 | — | 0.04 | 0.01 | 0.01 | — | 0.01 | 0.06 | — | 100.15 |
| 10 | 60.51 | 28.41 | 1.48 | 1.90 | 1.07 | 0.03 | 0.06 | 1.79 | 0.58 | 0.89 | 0.05 | 0.16 | 0.05 | 96.98 |
| 14 | 60.82 | 28.37 | 2.02 | 1.55 | 0.86 | 0.03 | 0.07 | 1.79 | 0.78 | 1.16 | 0.04 | 0.20 | — | 97.68 |
| 15 | 65.54 | 32.70 | 2.54 | 0.01 | 0.02 | — | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.06 | — | 100.93 |
| 16 | 66.52 | 32.62 | 1.14 | 0.04 | 0.04 | — | 0.01 | 0.01 | 0.01 | — | — | — | — | 100.39 |
| 17 | 60.31 | 26.76 | 1.18 | 2.52 | 1.28 | 0.04 | 0.11 | 2.04 | 0.82 | 1.05 | 0.04 | 0.17 | 0.16 | 96.46 |
| 18 | 66.36 | 32.48 | 1.25 | 0.05 | 0.12 | — | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | — | 0.05 | 0.02 | 100.40 |
| 19 | 65.87 | 32.62 | 1.32 | 0.07 | 0.20 | — | 0.02 | — | — | — | — | 0.09 | 0.04 | 100.23 |
| 20 | 65.64 | 32.42 | 1.31 | 0.21 | 0.19 | — | 0.03 | 0.01 | — | — | — | — | — | 99.81 |
| 21 | 64.99 | 32.26 | 1.84 | 0.33 | 0.24 | — | 0.07 | — | 0.01 | — | — | 0.08 | 0.01 | 99.83 |
| 22 | 59.87 | 27.64 | 1.73 | 1.94 | 1.04 | 0.03 | 0.12 | 1.75 | 0.82 | 1.05 | 0.03 | 0.14 | 0.01 | 96.16 |

Примечание. Прочерк — содержание ниже порога обнаружения.

с хорошо проявленной осцилляционной зональностью (циркон с “обычным” содержанием элементов-примесей, табл. 1 и 2). Соответственно, точки циркона с повышенным содержанием элементов-примесей расположены в верхней части графика, строго на продолжении линейного тренда. Подобное соотношение точек на графике состава циркона свидетельствует о генетической связи этих двух групп циркона.

Если циркон, обогащенный Hf, U, Th, встречается относительно часто (например, Xie et al., 2005), то значительные отклонения по содержанию Y и REE менее известны. Содержание Y, как правило, находится в интервале от 10 до 5000 ppm, суммарное содержание REE — от 100 до 2500 ppm (Harley, Kelly, 2007). Аномально высокое содержание REE 98200 ppm было установлено в цирконах из метасоматитов района уникального уранового месторождения Окло (Габон, Экваториальная Африка) (Norie et al., 2006). На Фенноскандинавском щите аномально высокое содержание REE было зафиксировано в цирконах из метабазитов дайкового комплекса Контокки, Костомукшская структура (29800 ppm, Levskii et al., 2009), лампроитов Панозерского санукитоидного комплекса, Центральная Карелия (55300 ppm, Скублов и др., 2009), кварцевых сиенитов в центральной части Северо-Карельского зеленокаменного пояса (89100 ppm,

Скублов и др., 2011). В вышеупомянутых примерах, как и в рассматриваемом в настоящей работе цирконе, REE сконцентрированы в локальных доменах и зонах изменения, отличающихся контрастно темной окраской в BSE-изображении. Высокое содержание Y (до 5 мас. % Y₂O₃) было выявлено в цирконе из метаосадков Далрадианского комплекса в Шотландии, образованных при интенсивной флюидной переработке пород (Hay, Dempster, 2009). Аномально высокое содержание Y было установлено в цирконе, образованном из флюидонасыщенного сиенитового расплава на позднемагматическом этапе формирования Zr-Y-REE Азовского месторождения (Украинский щит), когда возросла роль флюидов, обогащенных Y, REE, Nb, что нашло прямое отражение в аномальных геохимических характеристиках кайм и зон изменения циркона — содержание Y до 61874 ppm, REE до 27667 ppm, Nb до 7976 ppm (Левашова и др., 2015, 2016; Скублов, Ли, 2016). В цирконе из редкоземельного месторождения Тор-Лейк (Канада) было установлено суммарное содержание REE около 74000 ppm и содержание Y около 31500 ppm (Hoshino et al., 2013). В цирконе из полиминерального рудопоявления Ичтью на Среднем Тимане также было установлено необычно высокое содержание Y и REE — до 96240 и 104578 ppm соответственно (Макеев, Скублов, 2016).

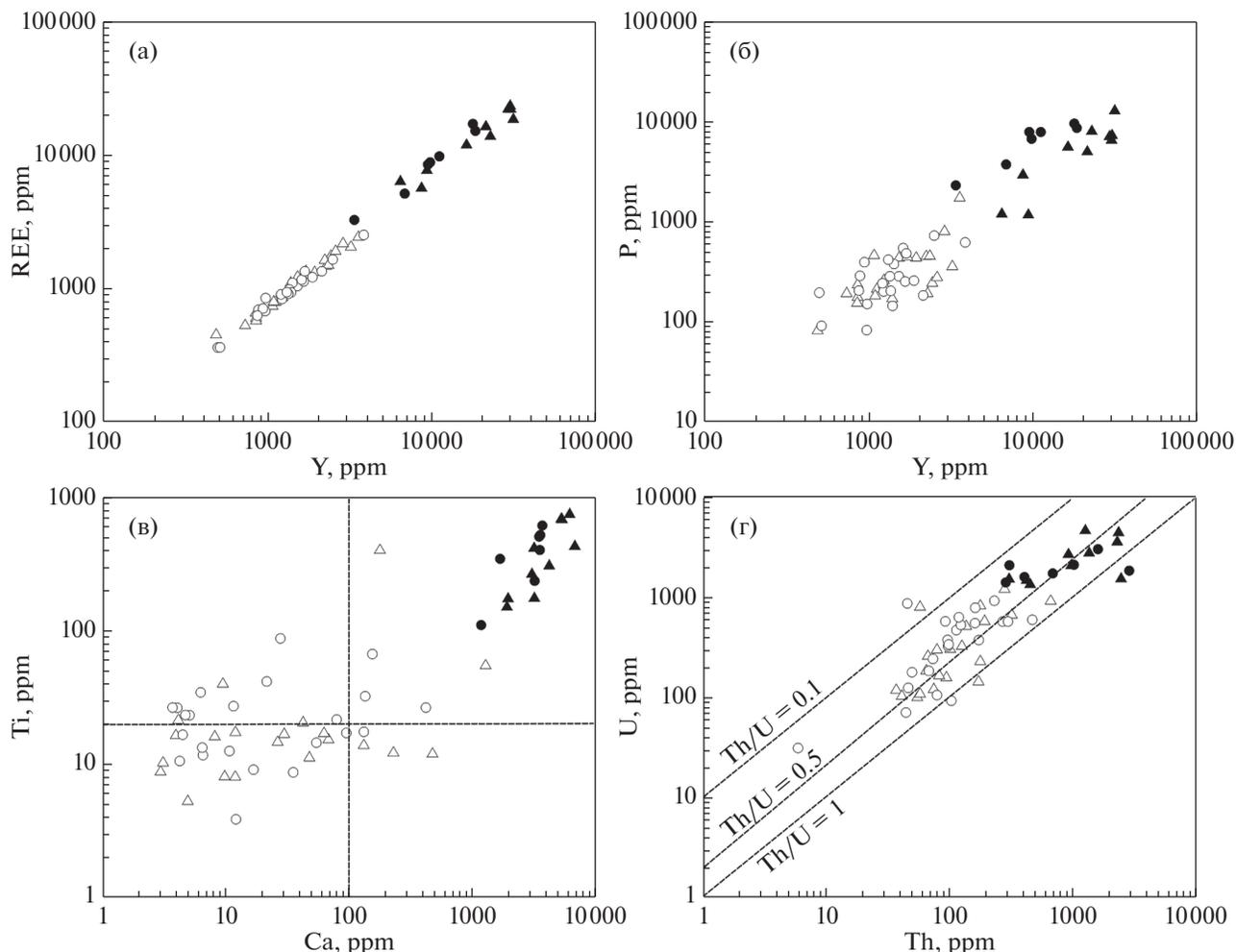


Рис. 5. Соотношение редких элементов (Y–REE – а, Y–P – б, Ca–Ti – в, Th–U – г) для циркона из рудоносных песчаников Пижемского месторождения. Треугольниками показан состав циркона из пробы КТП-18, кружками – из пробы СТП-25. Незалитыми значками показан циркон первой группы, залитыми значками – второй группы. На рис. 5в пунктиром показаны эмпирические лимиты содержания Ca и Ti в цирконе.

Все вышеперечисленные примеры аномально по составу циркона из различных по составу и возрасту пород объединяет процесс воздействия флюидов, обогащенных несовместимыми элементами (HFSE и REE), обычно немобильными при магматических и метаморфических процессах. Как правило, вхождение в состав циркона Y и REE (преимущественно HREE) объясняется ксенотимовым типом изоморфизма $(Y + REE)^{3+} + P^{5+} = Zr^{4+} + Si^{4+}$ (Finch, Hanchar, 2003). Такая схема изоморфизма предполагает пропорциональное увеличение содержания Y и HREE с одной стороны, и P с другой. Действительно, это выполняется для циркона из рудопроявления Ичетью, в которых содержание P достигает 41 830 ppm (Макеев, Скублов, 2016). Но для рассматриваемого циркона из рудоносных песчаников Пижемского месторождения увеличение содержания P отстает от роста содержания Y и REE. Даже для обогащен-

ного примесью циркона содержание P не превышает 10 000 ppm (рис. 5б). Можно предположить, что в данном случае изоморфизм по ксенотимовому типу сочетается с механизмом вхождения гидроксид-иона по схеме $H^+ + (REE, Y)^{3+} = Zr^{4+}$ (De Hoog et al., 2014).

Индикатором флюидного воздействия на циркон является повышенное содержание в нем неформульных элементов – Ca, Sr, Ba и ряда других (Geisler, Schleicher, 2000; Geisler et al., 2007). Содержание Ca около 100 ppm можно считать условным порогом для определения – было воздействие флюидов на циркон или нет. Уровень содержания Sr в цирконе, как правило, на порядок меньше, чем уровень содержания Ca. В рассматриваемом цирконе из Пижемского месторождения содержание Ca менее 100 ppm и содержание Sr на уровне первых ppm фиксируется для боль-

шей части неизмененного циркона из обеих проб (первая группа).

Содержание Ti в цирконе, как и Ca, может увеличиваться в значительной степени при флюидном воздействии (Скублов и др., 2011). Считается, что в цирконе из земных пород содержание Ti, как правило, не превышает 20 ppm (Fu et al., 2008). Именно на этот диапазон содержания Ti в цирконе от 0 до 20 ppm был откалиброван Ti-в цирконе термометр (Watson et al., 2006). В этот интервал попадает большая часть циркона первой группы из Пижемского месторождения. Содержание Ti и Ca в цирконе из второй группы в значительной степени превышает эмпирические лимиты для этих элементов (рис. 5в). Следует отметить, что для циркона из второй группы (с аномально высоким содержанием элементов-примесей) наблюдается положительная корреляция между содержанием Ti и Ca, что объясняется их совместным вхождением в состав циркона под воздействием флюидов.

Цирконы первой и второй группы из обеих проб также систематически отличаются и по содержанию U и Th (рис. 5г). При этом фигуративные точки для обеих групп образуют единый линейный тренд, отвечающий значению Th/U отношения около 0.4–0.5. Рост содержания U и Th в цирконе при флюидном воздействии происходил согласованно, что свидетельствует о примерно одинаковой мобильности этих высокозарядных элементов в гидротермальном процессе.

На диаграмме соотношения содержания La и Sm_N/La_N отношения в цирконе, характеризующего степень фракционирования LREE (Hoskin, 2005; Grimes et al., 2009; Bouvier et al., 2012), подавляющая часть фигуративных точек циркона первой группы из обеих проб попадает в поле неизмененного магматического циркона (рис. 6а). Точки, отвечающие циркону второй группы, не попадают в это поле, но смещены в направлении полей циркона гидротермального генезиса и пористого циркона, испытавшего флюидное воздействие.

На диаграмме соотношения содержания U и Ca, также предназначенной для разграничения неизмененного циркона от измененного и пористого (Rayner et al., 2005; Bouvier et al., 2012), непосредственно в поле неизмененного циркона или вблизи него попадают почти все точки циркона первой группы. Фигуративные точки циркона второй группы из обеих проб расположены либо в области измененного гидротермального циркона, либо образуют тренд перехода в эту область (рис. 6б).

Изотопный состав кислорода в цирконе также может свидетельствовать о флюидном воздействии на циркон и вмещающие его породы. Высокотемпературные (выше 300°C) гидротермальные измене-

ния приводят к понижению $\delta^{18}O$ в минералах, включая циркон, относительно типичных для данных пород значений (например, Eiler, 2001; Hart et al., 1999; Korolev et al., 2018). Для магматического циркона, кристаллизовавшегося из расплава мантийного генезиса, значение $\delta^{18}O$ составляет около 5.3‰ (Valley et al., 1998). Для магматического циркона из коровых пород протерозойского возраста (которому отвечает возраст циркона из рудоносных песчаников Пижемского месторождения) значение $\delta^{18}O$ в среднем равняется около 7.3‰ (Valley et al., 2005). Следует обратить внимание на то, что в пробе КТП-18 6 точек циркона из 25 имеют значение $\delta^{18}O$ даже ниже, чем “мантийная метка” (от 2.2 до 5.1‰, табл. 1). Даже если предположить мантийный источник расплавов, из которых кристаллизовался циркон, впоследствии попавший в рудоносный песчаник, то столь значительное понижение $\delta^{18}O$ можно объяснить только воздействием высокотемпературных гидротермальных процессов. Циркон из пробы СТП-25 не обнаруживает значений $\delta^{18}O$ ниже мантийных.

Полученные данные по изотопно-геохимическому составу циркона из Пижемского месторождения согласуются с результатами исследования циркона из вышележащего рудопроявления Ичетью (Макеев и др., 2015а, б; Макеев, Скублов, 2016). Для обоих месторождений установлен особый “тиманский” тип иттрий-фосфор-редкоземельного циркона. Это доказывает единый источник циркона двух промышленных объектов, при этом циркон мог поступать из разных пород нижележащего кристаллического фундамента, в последствии испытывая гидротермальные преобразования при формировании титанового месторождения. Одним из источников магматического циркона предположительно были граниты фундамента нескольких возрастных рубежей, два из которых с возрастом около 1200 и 1500 млн лет четко проявлены на вероятностных графиках распределения возрастов для обеих титаносных залежей (рис. 2). Такое предположение базируется на результатах диагностики включений, наблюдается характерная для гранитов минеральная ассоциация: кварц, биотит, рутил, апатит, альбит, ксенотим, монацит и др. минералов в зернах циркона.

В крепко сцементированных сидеритом и гематитом красноцветных титаносных песчаниках PR_3mr^1 (проба КТП-18) содержание циркона с высокой концентрацией несовместимых элементов, и соответственно, Y-P-HREE заметно выше, чем в слабосцементированных сероцветных песчаниках PR_3mr^2 (проба СТП-25). Это можно объяснить более интенсивным прогревом нижней толщи красноцветных песчаников в гидротермальном процессе и поступлением метаморфизи-

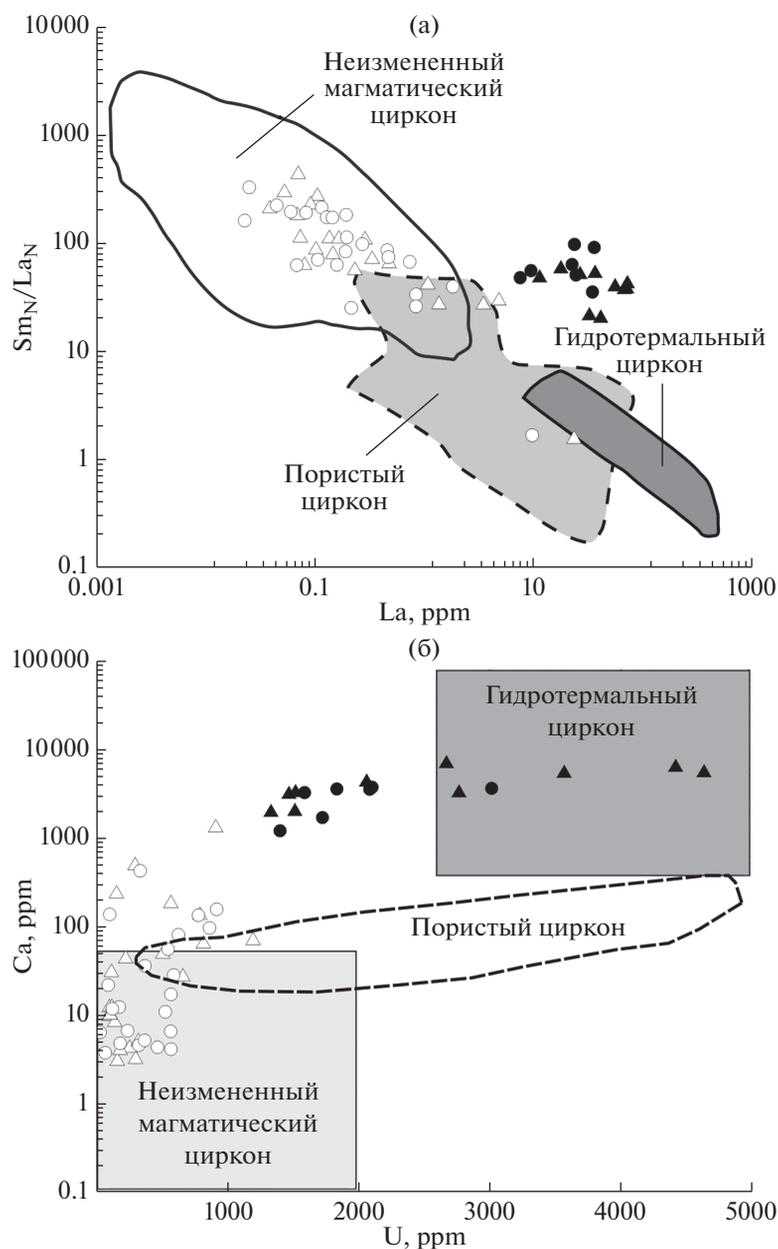


Рис. 6. Дискриминационные диаграммы для циркона из Пижемского месторождения: а – соотношение La и Sm_N/LaN отношения (фигуративные поля выделены по (Hoskin, 2005; Grimes et al., 2009; Bouvier et al., 2012); б – соотношение U и Ca (фигуративные поля выделены по (Rayner et al., 2005; Bouvier et al., 2012). Условные обозначения см. на рис. 5.

ющего флюида снизу вверх. Непосредственный возраст гидротермальных преобразований U–Pb изотопная система циркона не показывает. Датирование циркона из Пижемского месторождения свидетельствует только о том, что сама титаносодержащая толща не древнее 1000 млн лет. Очевидно, что этот возраст не превышает возраста самого молодого циркона из рудоносных песчаников, имеющего редкоэлементный состав циркона магматического генезиса, т.е. около 1000 млн лет. Наиболее достоверно возраст гидротермального процесса, приведшего к формированию титано-

вых месторождений Среднего Тимана, был определен путем датирования монацита независимыми методами LA-ICP-MS, ID-TIMS и SHIME, давшими оценку около 500–600 млн лет (Красоткина, 2018; Макеев и др., 2020).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное изотопно-геохимическое исследование циркона (U–Pb и кислородная изотопные системы, редкоэлементный состав) из двух проб (50 точек) красноцветных и сероцветных ру-

доносных песчаников Пижемского месторождения (Средний Тиман) позволило установить:

1. В обеих пробах преобладают две группы циркона с возрастными 1200 и 1500 млн лет. Для циркона из красноцветных песчаников установлены три меньших по численности группы с возрастными около 1400, 1800 и 2220 млн лет. Для циркона из сероцветных песчаников были установлены два меньших по численности пика с отметками около 1270 и 1050 млн лет. В обеих пробах циркон моложе 1000 млн лет не был установлен, что позволяет предполагать, что сама титаноносная толща более древняя, чем считалось ранее.

2. Не менее четверти от общего числа зерен циркона имеет повышенное содержание неформульных элементов-примесей, приуроченное к темным в CL доменам и каймам. Суммарное содержание REE в них может превышать 23000 ppm, спектры распределения REE пологие (Lu_N/La_N в среднем равняется 140) с редуцированными положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалиями. Суммарное содержание элементов-примесей, включая REE, может превышать 6.5 мас. %. Содержание Y достигает аномально высокого значения 30850 ppm. Такой циркон из Пижемского месторождения относится к особому "тиманскому" типу иттрий-фосфор-редкоземельного циркона, являющийся геохимической особенностью данного месторождения и проявления Ичетью. Фиксируется повышенное содержание R, Ca и Ti, что не позволяет использовать титан для оценки температуры кристаллизации циркона.

3. На дискриминационных диаграммах ($La-Sm_N/La_N$ и U-Ca) циркон с повышенным содержанием элементов-примесей попадает в область гидротермального циркона, что подтверждает его изменение при флюидном воздействии. Остальной циркон имеет геохимические характеристики неизменного циркона магматического генезиса, одним из источников которого предположительно были граниты фундамента нескольких возрастных рубежей, два из которых с возрастом около 1200 и 1500 млн лет четко проявлены на вероятностных графиках распределения возрастов для обеих титаноносных залежей.

4. Понижение $\delta^{18}O$ в цирконе до значения 2.2‰ можно объяснить воздействием высокотемпературных гидротермальных процессов.

Проведенное изотопно-геохимическое исследование циркона является доводом в пользу гидротермально-метаморфического (а не осадочно-россыпного) генезиса Пижемского титанового месторождения.

Авторы признательны С.Г. Симакину, Е.В. Потопову, А.Н. Ларионову и Г. Тангу за аналитические работы на ионном микрозонде. Критические заме-

чания Т.В. Каулиной и анонимного рецензента позволили значительно улучшить текст рукописи.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-35-60001), в рамках тем НИР ИГГД РАН (№ FMUW-2022-0005) и ИГЕМ РАН (№ FMMN-2021-0005).

Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 19-35-60001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Игнатъев В.Д., Бурцев И.Н. (1997) *Лейкоксен Тимана: Минералогия и проблемы технологии*. СПб.: Наука, 215 с.
- Калюжный В.А. (1982) *Геология новых россыпеобразующих метаморфических формаций*. М.: Наука, 264 с.
- Калюжный В.А. (1965) Некоторые черты ильменито-лейкоксеноносных осадочно-метаморфических фаций сланцев и связанные с ними россыпи на Тимане. *Геология и полезные ископаемые Северо-Востока Европейской части СССР и Севера Урала*. Сыктывкар, 467-473.
- Красоткина А.О. (2018) Изотопно-геохимические особенности и возраст акцессорных минералов рудопрооявления Ичетью и Пижемского месторождения (Средний Тиман). Дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: Санкт-Петербургский горный университет, 216 с.
- Левашова Е.В., Скублов С.Г., Ли С.-Х., Кривдик С.Г., Возняк Д.К., Кульчицкая А.А., Алексеев В.И. (2016) Геохимия и U-Pb возраст циркона из редкометаллических месторождений безнефелиновых сиенитов Украинского щита. *Геология рудных месторождений*. 56(3), 267-291.
- Левашова Е.В., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Ли С.-Х., Петров Д.А., Кривдик С.Г., Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Тюленева Н.В., Алексеев В.И. (2015) Новые данные о геохимии циркона и возрасте (U-Pb, SHRIMP II) Ястребцевого Zr-REE-Y месторождения. *Геохимия*. (6), 568-576.
- Levashova E.V., Skublov S.G., Marin Y.B., Li X.H., Petrov D.A., Krivdik S.G., Lupashko T.M., Il'chenko K.O., Tyuleneva N.V., Alekseev V.I. (2015) New data on zircon geochemistry and age (U-Pb, SHRIMP II) of the Yastrebetskoe Zr-REE-Y deposit, Ukrainian shield. *Geochem. Int.* 53(6), 572-579.
- Макеев А.Б., Дудар В.А., Самарова Г.С., Быховский Л.З., Тигунов Л.П. (2012) Пижемское титановое месторождение (Средний Тиман): аспекты геологического строения и освоения. *Рудник будущего*. 1(9), 16-24.
- Макеев А.Б. (2014) Пижемское титановое месторождение — флюидизатная кальдера в Пижемской депрессии (Средний Тиман). *Геохимия литогенеза: Матер. Российского совещания с международным участием (Сыктывкар, 17–19 марта 2014 г.)*. Сыктывкар: Геопринт, 86-89.
- Макеев А.Б. (2016) Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения. *Минералогия*. (1), 24-49.
- Макеев А.Б., Баянова Т.Б., Борисовский С.Е., Жиличева О.М. (2015a) Состав, изотопный U-Pb возраст и источник циркона полиминерального проявления Ичетью (Средний Тиман). *Записки РМО*. (6), 9-18.
- Макеев А.Б., Борисовский С.Е., Баянова Т.Б., Жиличева О.М., Скублов С.Г. (2015b) Уникальные иттрие-

- вые цирконы полиминерального проявления Ичетью. *Минералогия* (4), 29-46.
- Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. (2009) Лампрофиры Тимана. *Региональная геология и металлогения*. (37), 51-73.
- Макеев А.Б., Дубинчук В.Т., Быховский Л.З., Лаломов А.В., Макеев Б.А. (2010) Пижемское титановое месторождение: проблемы генезиса. *Матер. XIV между. совещания по Геологии россыпей и месторождений кор выветривания (РКВ-2010)*. Новосибирск, 417-422.
- Макеев А.Б., Дудар В.А. (2001) *Минералогия алмазов Тимана*. СПб.: Наука, 336 с.
- Макеев А.Б., Иванух В., Обыден С.К., Брянчанинова Н.И., Иванников П.В., Сапарин Г.В. (2003) Взаимоотношение алмаза и карбонадо (по материалам исследования бразильской и среднетиманской коллекций). *ДАН*. **393**(3), 393-397.
- Макеев А.Б., Красоткина А.О., Скублов С.Г. (2016) Геохимия и U-Pb возраст циркона Пижемского титанового месторождения (Средний Тиман). *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. (5), 3-17.
- Макеев А.Б., Носик Л.П. (2009) Химический и изотопный состав сидерита Пижемского месторождения (Средний Тиман). *Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Т. II*. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 277-279.
- Макеев А.Б., Скублов С.Г. (2016) Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение. *Геохимия*. (9), 821-828.
- Makeyev A.B., Skublov S.G. (2016) Y-REE-Rich zircons of the Timan region: Geochemistry and economic significance. *Geochem. Int.* **54**(9), 788-794.
- Макеев А.Б., Борисовский С.Е. (2013) Типоморфизм и источники титановых и ниобиевых минералов проявления Ичетью, Средний Тиман. *Известия высших учебных заведений. Геология и разведка*. (2), 30-37.
- Макеев А.Б., Борисовский С.Е., Красоткина А.О. (2020) Химический состав и возраст монацита и куларита из титановых руд Пижемского и Ярегского месторождений (Средний и Южный Тиман). *Георесурсы*. **22**(1), 22-31.
- Плякин А.М., Ершова О.В. (2010) О возрасте девонских полиминеральных россыпей Тимана. *Известия Коми научного центра УРО РАН*. **1**(1), 60-63.
- Скублов С.Г., Ли С.-Х. (2016) Аномальная геохимия циркона из Ястребецкого редкометалльного месторождения (SIMS- и TOF-исследование). *Записки Горного института*. (222), 798-802.
- Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л., Симакин С.Г., Мыскова Т.А., Астафьев Б.Ю. (2011) Первая находка аномально (Y+REE)-обогащенных цирконов в породах Балтийского щита. *ДАН*. **441**(6), 792-799.
- Федотова А.А., Бибилова Е.В., Симакин С.Г. (2008) Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях. *Геохимия*. (9), 980-997.
- Fedotova A.A., Bibikova E.V., Simakin, S.G. (2008) Ion-microprobe zircon geochemistry as an indicator of mineral genesis during geochronological studies. *Geochem. Int.* **46**(9), 912-927.
- Цаплин А.Е., Тополок В.В., Бакулина Л.П., Довжикова Е.Г. (1988) Строение титаноносной малоручейской свиты Среднего Тимана. *Известия высших учебных заведений. Геология и разведка*. (9), 57-62.
- Чернышев И.В., Макеев А.Б., Гольцман Ю.В., Брянчанинова Н.И. (2010) Возраст титановых месторождений северо-востока Восточно-Европейской платформы: Rb-Sr-данные. *ДАН*. **435**(3), 378-383.
- Bouvier A.S., Ushikubo T., Kita N.T., Cavosie A.J., Kozdon R., Valley J.W. (2012) Li isotopes and trace elements as a petrogenetic tracer in zircon: insights from Archean TTGs and sanukitoids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **163**, 745-768.
- De Hoog J.C.M., Lissenberg C.J., Brooker R.A., Hinton R., Trail D., Hellebrand E. (2014) Hydrogen incorporation and charge balance in natural zircon. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **141**, 472-486.
- Eiler J.M. (2001) Oxygen isotope variations of basaltic lavas and upper mantle rocks. *Rev. Mineral. Geochem.* **43**, 319-364.
- Finch R.J., Hancher J.M. (2003) Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**, 1-25.
- Fu B., Page F.Z., Cavosie A.J., Fournelle J., Kita N.T., Lackey J.S., Wilde S.A., Valley J.W., (2008) Ti-in-zircon thermometry: applications and limitations. *Contrib. Mineral. Petrol.* **156**, 197-215.
- Gao Y.-Y., Li X.-H., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Wang Y.-F. (2014) Screening criteria for reliable U-Pb geochronology and oxygen isotope analysis in uranium-rich zircons: A case study from the Suzhou A-type granites, SE. China. *Lithos*. **192**, 180-191.
- Geisler T., Schleichner H. (2000) Improved U-Th-total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon. *Chem. Geol.* **163**, 269-285.
- Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. (2007) Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*. **3**(1), 43-50.
- Grimes C.B., John B.E., Cheadle M.J., Mazdab F.K., Wooden J.L., Swapp S., Schwartz J.J. (2009) On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere. *Contrib. Mineral. Petrol.* **158**, 757-783.
- Harley S.L., Kelly N.M. (2007) Zircon tiny but timely. *Elements*. **3**(1), 13-18.
- Hart S.R., Blusztain J., Dick H.J.B., Meyer P.S., Muehlenbachs K. (1999) The finger-print of seawater circulation in a 500-meter section of ocean crust gabbros. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **63**, 4059-4080.
- Hay D.C., Dempster T.J. (2009) Zircon behaviour during low-temperature metamorphism. *J. Petrol.* **50**, 571-589.
- Hinton R.W., Upton B.G.J. (1991) The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**, 3287-3302.
- Horie K., Hidaka H., Gauthier-Lafaye F. (2006) Elemental distribution in zircon: alteration and radiation-damage effects. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*. **31**(10-14), 587-592.
- Hoshino M., Watanabe Y., Murakami H., Kon Y., Tsunematsu M. (2013) Formation process of zircon associated with REE-fluorocarbonate and niobium minerals in the Nechalacho REE deposit, Thor Lake, Canada. *Resource Geol.* **63**, 1-26.

- Hoskin P.W. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**, 637-648.
- Korolev N.M., Melnik A.E., Li X.H., Skublov S.G. (2018) The oxygen isotope composition of mantle eclogites as a proxy of their origin and evolution: A review. *Earth-Sci. Rev.* **185**, 288-300.
- Levkii L.K., Skublov S.G., Gembitskaya I.M. (2009) Isotopic-geochemical study of zircons from metabasites of the Kontokki dike complex: Age of regional metamorphism in the Kostomuksha structure. *Petrol.* **17**(7), 669-683.
- Ludwig K.R. (2001) SQUID 1.02: A User Manual, a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Sp. Publ. 2, 19 p.
- Ludwig K.R. (2003) User's Manual for Isoplot/Ex, Version 3.00, a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Sp. Publ. 4, 59 p.
- McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223-253.
- Rayner N., Stern R.A., Carr S.D. (2005) Grain-scale variations in trace element composition of fluid-altered zircon, Acasta Gneiss Complex, northwestern Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**, 721-734.
- Valley J.W., Kinny P.D., Schulze D.J., Spicuzza M.J. (1998) Zircon megacrysts from kimberlite: oxygen isotope variability among mantle melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **133**, 1-11.
- Valley J.W., Lackey J.S., Cavosie A.J., Clechenko C.C., Spicuzza M.J., Basei M.A.S., Bindeman I.N., Ferreira V.P., Sial A.N., King E.M., Peck W.H. (2005) 4.4 billion years of crustal maturation: oxygen isotope ratios of magmatic zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.* **150**, 561-580.
- Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 413-433.
- Williams I.S. (1998) U-Th-Pb geochronology by ion microprobe. *Rev. Econ. Geol.* **7**, 1-35.
- Xie L., Wang R., Chen X., Qiu J., Wang D. (2005) Th-rich zircon from peralkali line A-type granite: Mineralogical features and petrological implications. *Chinese Sci. Bull.* **50**, 809-817.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В КАЛЬЦИТЕ Au-Cu-ПОРФИРОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КУТУЕВСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) ПО ДАННЫМ LA-ICP-MS

© 2022 г. С. Е. Знаменский^а, *, Д. А. Артемьев^б, **, Н. Н. Анкушева^б, ***

^аИнститут геологии УФИЦ РАН, ул. К. Маркса, 16/2, Уфа, 450077 Россия

^бИнститут минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Ильменский заповедник, 1, Миасс, 456317 Россия

*e-mail: Znamensky_Sergey@mail.ru

**e-mail: artemyev@mineralogy.ru

***e-mail: ankusheva@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2021 г.

После доработки 18.12.2021 г.

Принята к публикации 20.12.2021 г.

Приведены новые данные по составу редких элементов (РЗЭ, Y, Sr) в кальците штокверковых Au-Cu-порфировых руд и во вмещающих породах Кутуевского рудопроявления (Южный Урал). В кальците содержание редких элементов определено методом LA-ICP-MS, в интрузивных породах и офикальцитах – методом ICP-MS. Установлено, что концентрации и спектры РЗЭ в кальците существенно варьируют в зависимости от положения рудной минерализации в метасоматическом ореоле. В рудах, залегающих в центральной части интрузивного тела габбро-диоритов и диоритов в хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах, преобладает кальцит, по уровню концентраций и характеру распределения РЗЭ сопоставимый с интрузивными породами. Предполагается, что при его формировании РЗЭ были в основном заимствованы флюидом из интрузивных пород. Кальцит в рудах, развитых в восточной эндоконтактной зоне интрузивного массива в биотит-эпидот-хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах, отличается аномально низкими содержаниями РЗЭ. Наиболее вероятным источником лантаноидов для кальцита такого состава являлся карбонатный цемент офикальцитов. На фракционирование РЗЭ оказала влияние температура флюида. Во время кристаллизации кальцита температура минералообразующей системы превышала 250°C, в связи с чем, во флюиде доминировал Eu^{+2} и существовал восстановительный режим.

Ключевые слова: Южный Урал, Au-Cu-порфировая минерализация, рудообразующий флюид, редкоземельные элементы, аномалии Eu и Ce

DOI: 10.31857/S0016752522090102

ВВЕДЕНИЕ

Выяснение природы минералообразующего флюида и его отдельных компонентов является фундаментальной проблемой рудной геологии. Для ее решения проводится изучение соотношений стабильных изотопов в минералах руд и окорудных метасоматитов. В последние годы стали широко использоваться также данные по распределению РЗЭ. К числу информативных относятся модели лантаноидов в карбонатных минералах (Прокофьев и др. 2010; Debruyne et al., 2016; Znamenskii et al., 2020; и др.). Исследования геохимии РЗЭ в карбонатах порфировых месторождений выполнены в весьма ограниченных объемах. В качестве редкого примера использования спектров распределения РЗЭ в кальците для определения физико-химических параметров и источников минералообразующего флюида можно привести работу А. Абедини с соавторами

(Abedini et al., 2016). В значительной степени это обусловлено тем, что карбонатные минералы на объектах порфирового семейства, особенно связанных с известково-щелочными гранитоидами, имеют незначительное распространение и формировались, главным образом, на поздних стадиях во внешних ореолах пропиловых изменений (Cooke et al., 2014; Sillitoe, 2010; и др.)

В зоне Главного Уральского разлома на Южном Урале расположено несколько Cu- и Au-порфировых месторождений и рудопроявлений, которые связаны с известково-щелочными гранитоидами, образовавшимися в раннем девоне на начальных стадиях развития Магнитогорской энсиматической островной дуги (Грабежев, Ронкин, 2011; Знаменский и др., 2019б). К их числу относится перспективное Кутуевское Au-Cu-порфировое рудопроявление. Отличительной минералогической особенностью порфировых проявлений зо-

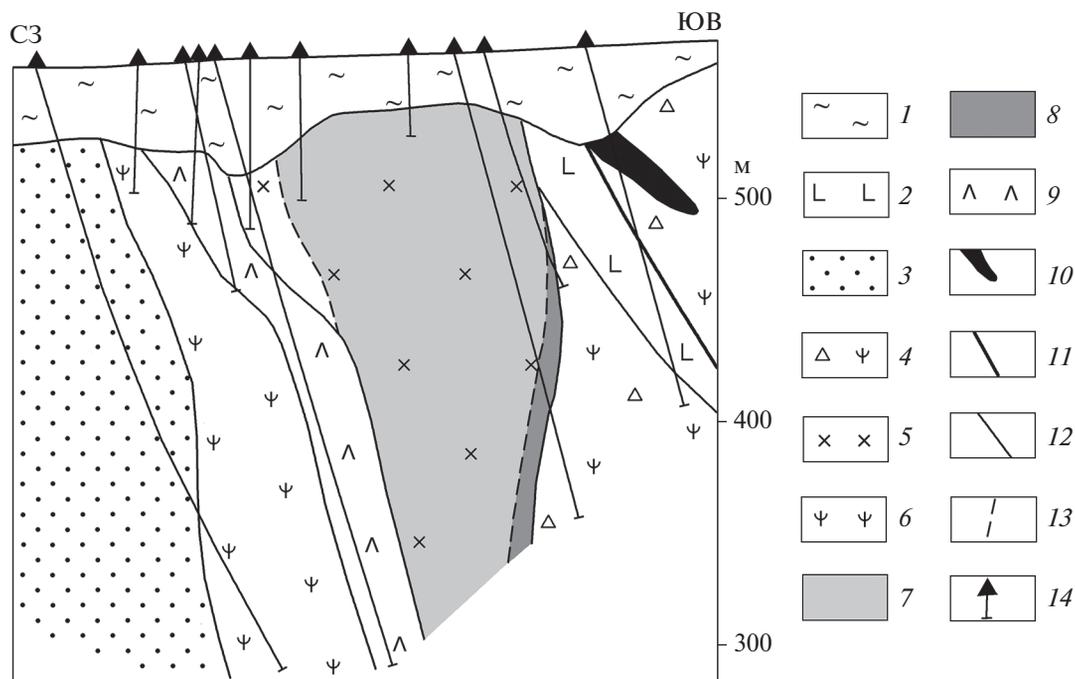


Рис. 1. Геологический разрез Кутуевского рудопоявления (составлен с использованием данных Учалинского филиала ОАО «Башкиргеология»). Условные обозначения: 1 – кора выветривания; 2 – базальты и долерито-базальты; 3 – терригенно-тефроидные гравелиты, песчаники, алевролиты, яшмоиды и обломочные известняки; 4 – серпентинитокластические брекчи и офикальциты; 5 – габбро-диориты и диориты; 6 – серпентиниты; 7 – хлорит-серицит-кварцевые метасоматиты; 8 – биотит-эпидот-хлорит-серицит-кварцевые метасоматиты; 9 – листвениты; 10 – колчеданная руда пирит-пирротин-халькопиритового состава; 11 – разломы; 12 – геологические границы; 13 – границы зон метасоматических изменений; 14 – скважины.

ны Главного Уральского разлома, как и, в целом, медно-порфировых месторождений Южного Урала, связанных с надсубдукционными гранитоидами девонского возраста, является присутствие в рудах и околорудных метасоматитах в значительных количествах карбонатных минералов (Грабежев, 2009; Знаменский и др., 2020; и др.). Ранее нами выполнено изучение содержаний РЗЭ с использованием метода ICP-MS в ограниченном количестве монофракций кальцита, отобранных из руд Кутуевского рудопоявления (Знаменский и др., 2021). Был сделан предварительный вывод о том, что РЗЭ поступали в рудобразующий флюид в основном из магматического источника и, возможно, частично экстрагировались из пород, вмещающих рудоносную интрузию. В настоящей статье приведены новые данные по распределению РЗЭ в кальците, полученные с помощью лазерного пробоотбора и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Результаты исследований позволили существенно уточнить источники РЗЭ в минералообразующем флюиде.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУДОПРояВЛЕНИЯ

Структура рудопоявления представляет собой пакет тектонических пластин, круто падаю-

щих на восток (рис. 1). Отдельные пластины сложены терригенно-тефроидными породами с прослоями обломочных известняков и яшмоидов (D_{1h}), массивными серпентинитами, серпентинитокластическими осадочными брекчиями эдафогенного типа, местами перекрытыми толщей долерито-базальтов и базальтов. В горизонтах серпентинитокластических брекчий присутствуют офикальциты, которые состоят из обломков серпентинитов лизардит-хризотилового состава, сцементированных карбонатным материалом. На восточном фланге рудопоявления среди оталькованных и карбонатизированных серпентинитокластических брекчий локализовано небольшая залежь массивных колчеданных руд пирит-пирротин-халькопиритового состава.

Стратифицированные породы прорваны серией даек и дайкообразных тел, состав которых варьирует от толеитовых габбро до известково-щелочных кварцевых диоритов. Эффузивные и интрузивные породы рудопоявления по геохимическим параметрам близки к вулканитам баймак-бурибаевской свиты (D_{1e_1}), слагающим в пределах Магнитогорской палеоостроводужной системы фронтальную дугу (Знаменский и др., 2019б).

Зона Au-Cu-порфировой минерализации приурочена к наиболее крупному телу габбро-диоритов и диоритов. Она представлена сульфидно (пи-

рит-халькопирит-пирротин-сфалерит)-кальцит-кварцевыми прожилками. Кварц отлагался позднее кальцита и нередко образует по нему псевдоморфозы. Околорудные метасоматиты имеют хлорит-серицит-кварцевый состав иногда с примесью карбоната. В восточной эндоконтактной зоне рудоносной интрузии в околорудном ореоле также присутствуют биотит и эпидот. Вдоль западного экзоконтакта интрузии развиты листовиниты фуксит-карбонат-кварцевого состава. Они сформировались позднее Au-Cu-порфировой минерализации.

По данным микротермометрических исследований (Знаменский и др., 2019а), флюидные включения в кальците рудных прожилков, локализованных в хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах (кальцит CaI), гомогенизируются при T 220–270°C. Кальцит рудных прожилков, развитых в околорудных метасоматитах с эпидотом и биотитом (кальцит CaII), характеризуется более высокими температурами гомогенизации флюидных включений, которые составляют 260–300°C. Флюидные включения в кварце рудных прожилков, независимо от их положения в околорудном ореоле, гомогенизируются при T 220–270°C. Формирование кальцита и кварца происходило из Ca–Mg–Na(K) водно-хлоридного флюида с соленостью 6–12 мас. % NaCl-экв.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение химического состава кальцита CaI и CaII выполнено с помощью метода лазерной абляции и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7700x и лазерной приставкой New Wave Research UP-213 в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, аналитик Д.А. Артемьев). Параметры лазера: энергия пучка – 15–17 Дж/см², частота повторения импульсов 10–15 Hz, диаметр пятна абляции – 100 мкм, преабляции – 110 мкм, несущий газ – He, скорость потока – 0.65 л/мин. Время работы лазера: 10 с (преабляция) + 30 с (холостой ход) + 60 с (время анализа). Параметры масс-спектрометра: RF Power – 1550 Вт, рабочий газ – Ar, скорость несущего потока 1.05 л/мин. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась по внешнему эталону NIST SRM-612. Уровень молекулярных оксидов (²³²Th¹⁶O/²³²Th) поддерживался на уровне ниже 0.3%. Соотношение ²³⁸U/²³²Th при настройке по NIST SRM-612 было близко 1 : 1. Время интегрирования составляло 10–30 мс. Для градуировки и расчета использовались международные стандарты стекол – NIST SRM-612 и USGS MACS-3. Расчет производился в программе Iolite с использованием ⁴³Ca в качестве внутреннего стандарта.

По результатам измерений установлено, что кальцит CaI и CaII, имеющие близкие содержания Ca, Mg, Fe, Mn и Ba, различаются по концентрациям P3Э, Sr и Y (табл. 1). В них обнаружены (г/т): 385000–394000 Ca, 24.16–66.8 Mg, 174.9–235.6 Fe, 162.4–594 Mn и 0.41–20.5 Ba. Содержания Sr и Y (г/т) в кальците CaI составляет 234.9–636 и 1.7–28.49, в кальците CaII – 1709–2346 и 0.1211–0.349, соответственно.

Суммарные содержания P3Э в кальците CaI варьируют в интервале от 1.655 до 62.195 г/т. Спектры распределения P3Э обогащены в основном легкими лантаноидами ($La_N/Yb_N = 0.58–2.78$) и характеризуются небольшими негативными аномалиями Ce ($Ce/Ce^* = 0.83–0.95$), а также отсутствием или наличием негативных аномалий Eu ($Eu/Eu^* = 0.24–1.02$). Значения La_N/Sm_N составляют 1.09–1.65, $Gd_N/Yb_N = 0.62–1.46$, $La_N/Lu_N = 0.31–2.2$, $Yb/Ca - 1 \times 10^{-7}–1.4 \times 10^{-6}$, $Yb/La - 0.21–0.99$, $Y/No - 36.8–41.9$, $La/No - 3.1–12$.

Кальцит CaII имеет аномально низкие содержания P3Э ($\Sigma P3Э = 0.1457–0.3413$ г/т). Тренды распределения P3Э характеризуются накоплением легких лантаноидов ($La_N/Yb_N = 1.06–4.58$), негативными аномалиями Ce ($Ce/Ce^* = 0.47–0.84$) и положительными Eu ($Eu/Eu^* = 3.68–12.55$). Значения La_N/Sm_N равны 0.85–6.91, $Gd_N/Yb_N = 0.8–2.39$, $La_N/Lu_N = 1.48–4.33$, $Yb/Ca - 3.3 \times 10^{-9}–1.1 \times 10^{-8}$, $Yb/La - 0.13–0.54$, $Y/No - 43.6–57.7$, $La/No - 3.8–20.2$.

Кроме того, были определены содержания P3Э и Sr в слабоизмененных разновидностях габбро-диоритов и диоритов, слагающих рудоносную интрузию, а также в обломках серпентинитов и карбонатном цементе офикальцитов. Измерения выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELAN 9000 фирмы PerkinElmer в Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург, аналитик Д.В. Киселева). Методика исследований приведена в опубликованной работе (Вотьяков и др., 2006).

Габбро-диориты и диориты имеют следующие содержания P3Э и значения геохимических коэффициентов: $\Sigma P3Э = 22.256–33.119$ г/т, Sr = 272–459 г/т, $La_N/Yb_N = 2.6–4.17$, $La_N/Sm_N = 1.57–2.5$, $Gd_N/Yb_N = 1.02–1.1$, $Ce/Ce^* = 0.88–0.92$, $Eu/Eu^* = 0.96–1.05$; серпентиниты из обломков офикальцита: $\Sigma P3Э = 0.915–0.93$ г/т, Sr = 6–9 г/т, $La_N/Yb_N = 1.87–2.87$, $La_N/Sm_N = 1.65–2.35$, $Gd_N/Yb_N = 0.99–1.04$, $Ce/Ce^* = 0.69–0.76$, $Eu/Eu^* = 0.8–0.81$; карбонатный цемент офикальцита: $\Sigma P3Э = 1.771$ г/т, Sr = 723 г/т, $La_N/Yb_N = 2.22$, $La_N/Sm_N = 2.12$, $Gd_N/Yb_N = 1.11$, $Ce/Ce^* = 0.39$, $Eu/Eu^* = 0.78$ (табл. 2).

Таблица 1. Химический состав кальцита (г/т)

| Компонент | K5-1 | K5-2 | K5-3 | K5-4 | K7-1 | K7-2 | K7-3 |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Ca | 394000 | 389000 | 385000 | 389000 | 387000 | 387600 | 386600 |
| Mg | 53 | 56.3 | 59.1 | 66.8 | 30.3 | 39.4 | 24.16 |
| Fe | 235.6 | 231.7 | 232.6 | 198.6 | 174.9 | 183.2 | 176.5 |
| Mn | 383.9 | 370.8 | 361.4 | 594 | 217.1 | 253.8 | 207 |
| Sr | 406.3 | 619 | 636 | 234.9 | 1952 | 1723 | 1828 |
| Ba | 0.41 | 0.54 | 0.45 | 0.86 | 9.51 | 15.54 | 14.98 |
| La | 2.12 | 8.38 | 8.63 | 0.142 | 0.0283 | 0.0358 | 0.0152 |
| Ce | 4.23 | 18.4 | 18.9 | 0.354 | 0.0574 | 0.0533 | 0.0289 |
| Pr | 0.633 | 2.717 | 2.76 | 0.0605 | 0.0088 | 0.0077 | 0.0054 |
| Nd | 3.44 | 13.57 | 14.12 | 0.31 | 0.065 | 0.0422 | 0.0252 |
| Sm | 1.05 | 3.44 | 3.37 | 0.084 | 0.0214 | 0.0105 | 0.0064 |
| Eu | 0.385 | 0.308 | 0.29 | 0.0211 | 0.036 | 0.0391 | 0.0291 |
| Gd | 1.265 | 3.61 | 4.07 | 0.132 | 0.0418 | 0.0261 | 0.0162 |
| Tb | 0.176 | 0.479 | 0.509 | 0.0186 | 0.0042 | 0.0017 | 0.0031 |
| Dy | 1.039 | 3.09 | 3.42 | 0.11 | 0.0311 | 0.0224 | 0.0181 |
| Ho | 0.237 | 0.699 | 0.766 | 0.046 | 0.0074 | 0.0039 | 0.0034 |
| Er | 0.706 | 2.196 | 2.28 | 0.128 | 0.0171 | 0.0096 | 0.0054 |
| Tm | 0.0966 | 0.276 | 0.306 | 0.0239 | 0.0021 | 0.0016 | 0.0009 |
| Yb | 0.755 | 2.159 | 2.31 | 0.176 | 0.0192 | 0.0103 | 0.0056 |
| Lu | 0.1321 | 0.409 | 0.464 | 0.049 | 0.0015 | 0.0009 | 0.0011 |
| Y | 9.93 | 25.72 | 28.49 | 1.7 | 0.349 | 0.225 | 0.179 |
| ΣРЗЭ | 16.265 | 59.733 | 62.195 | 1.655 | 0.3413 | 0.2651 | 0.164 |
| La _N /Yb _N | 2.01 | 2.78 | 2.68 | 0.58 | 1.06 | 2.49 | 1.95 |
| La _N /Sm _N | 1.3 | 1.57 | 1.65 | 1.09 | 0.85 | 2.2 | 1.53 |
| Gd _N /Yb _N | 1.39 | 1.38 | 1.46 | 0.62 | 1.8 | 2.1 | 2.39 |
| La _N /Lu _N | 1.72 | 2.2 | 1.99 | 0.31 | 2.02 | 4.26 | 1.48 |
| Eu/Eu* | 1.02 | 0.27 | 0.24 | 0.61 | 3.68 | 7.22 | 8.74 |
| Ce/Ce* | 0.83 | 0.9 | 0.9 | 0.95 | 0.84 | 0.66 | 0.76 |
| Yb/Ca | 4.4×10^{-7} | 1.3×10^{-6} | 1.4×10^{-6} | 1×10^{-7} | 1.1×10^{-8} | 6.2×10^{-9} | 3.4×10^{-9} |
| Yb/La | 0.29 | 0.21 | 0.21 | 0.99 | 0.54 | 0.23 | 0.3 |
| Y/Ho | 41.9 | 36.8 | 37.2 | 37 | 47.2 | 57.7 | 52.6 |
| La/Ho | 8.9 | 12 | 11.3 | 3.1 | 3.8 | 9.2 | 4.5 |

Таблица 1. Окончание

| Компонент | K7-4 | K7-5 | K7-6 | K7-7 | K7-8 | K7-9 |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Ca | 385200 | 388000 | 392800 | 387000 | 391000 | 391000 |
| Mg | 27.04 | 41.7 | 32.3 | 41.8 | 37.1 | 27.67 |
| Fe | 177.2 | 193.4 | 186 | 199.4 | 183.8 | 188.5 |
| Mn | 242 | 162.4 | 219.9 | 242.3 | 246.1 | 240.5 |
| Sr | 1872 | 2346 | 1709 | 2027 | 1894 | 1766 |
| Ba | 18.36 | 17.01 | 14.32 | 15.19 | 20.5 | 9.8 |
| La | 0.0293 | 0.0621 | 0.0485 | 0.0382 | 0.0127 | 0.032 |
| Ce | 0.0515 | 0.0603 | 0.049 | 0.0566 | 0.0206 | 0.0556 |
| Pr | 0.0092 | 0.0081 | 0.0063 | 0.0067 | 0.0035 | 0.0092 |
| Nd | 0.041 | 0.0256 | 0.0296 | 0.037 | 0.0233 | 0.057 |
| Sm | 0.0167 | 0.0058 | 0.0052 | 0.0099 | 0.0064 | 0.0217 |
| Eu | 0.0305 | 0.0249 | 0.0268 | 0.0277 | 0.0349 | 0.0314 |
| Gd | 0.0316 | 0.0108 | 0.0082 | 0.019 | 0.0119 | 0.03 |
| Tb | 0.0052 | 0.0017 | 0.0019 | 0.0029 | 0.0018 | 0.0025 |
| Dy | 0.0356 | 0.0113 | 0.0136 | 0.0188 | 0.0124 | 0.0237 |
| Ho | 0.0062 | 0.003 | 0.0025 | 0.0053 | 0.0029 | 0.0073 |
| Er | 0.0193 | 0.012 | 0.0066 | 0.0105 | 0.0083 | 0.0182 |
| Tm | 0.0023 | 0.0014 | 0.0011 | 0.0013 | 0.0008 | 0.0028 |
| Yb | 0.012 | 0.0111 | 0.0076 | 0.0097 | 0.0056 | 0.0112 |
| Lu | 0.0015 | 0.0024 | 0.0012 | 0.0018 | 0.0006 | 0.0023 |
| Y | 0.319 | 0.1711 | 0.1211 | 0.231 | 0.144 | 0.318 |
| $\Sigma P3Э$ | 0.2919 | 0.2405 | 0.2081 | 0.2454 | 0.1457 | 0.3049 |
| La _N /Yb _N | 1.75 | 4.01 | 4.58 | 2.83 | 1.63 | 2.05 |
| La _N /Sm _N | 1.13 | 6.91 | 6.02 | 2.49 | 1.28 | 0.95 |
| Gd _N /Yb _N | 2.18 | 0.8 | 0.89 | 1.62 | 1.76 | 2.22 |
| La _N /Lu _N | 2.09 | 2.77 | 4.33 | 2.27 | 2.27 | 1.49 |
| Eu/Eu* | 4.05 | 9.64 | 12.55 | 6.18 | 12.26 | 3.77 |
| Ce/Ce* | 0.73 | 0.47 | 0.48 | 0.68 | 0.69 | 0.73 |
| Yb/Ca | 7.2×10^{-9} | 6.6×10^{-9} | 4.5×10^{-9} | 5.8×10^{-9} | 3.3×10^{-9} | 6.6×10^{-9} |
| Yb/La | 0.33 | 0.14 | 0.13 | 0.2 | 0.35 | 0.28 |
| Y/Ho | 51.5 | 57 | 48.4 | 43.6 | 50 | 43.6 |
| La/Ho | 4.7 | 20.2 | 19.4 | 7.2 | 4.4 | 4.4 |

Примечание. Образец: K5-1–K5-4 – кальцит CaI; K7-1–K7-9 – кальцит CaII. Нижний индекс N обозначает значения, нормированные на хондрит C1 (McDonough, Sun, 1995). $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0.5}$; $Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N)$. Значения Yb/Ca и Yb/La нормированы на атомные веса элементов.

Таблица 2. Содержание (г/т) РЗЭ и Sr в интрузивных породах, обломках серпентинитов и карбонатном цементе офикальцита

| Компонент | Ки1 | Ки2 | Ки3 | Кс1 | Кс2 | Кс3 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| La | 5.085 | 5.57 | 3.175 | 0.13 | 0.16 | 0.312 |
| Ce | 10.684 | 12.272 | 6.947 | 0.24 | 0.26 | 0.274 |
| Pr | 1.376 | 1.624 | 1.122 | 0.041 | 0.044 | 0.067 |
| Nd | 5.979 | 6.73 | 4.654 | 0.18 | 0.19 | 0.33 |
| Sm | 1.368 | 1.44 | 1.302 | 0.051 | 0.044 | 0.095 |
| Eu | 0.392 | 0.453 | 0.425 | 0.015 | 0.012 | 0.029 |
| Gd | 1.15 | 1.204 | 1.170 | 0.063 | 0.048 | 0.135 |
| Tb | 0.178 | 0.182 | 0.171 | 0.011 | 0.007 | 0.023 |
| Dy | 1.168 | 1.216 | 1.116 | 0.07 | 0.052 | 0.206 |
| Ho | 0.255 | 0.274 | 0.248 | 0.015 | 0.011 | 0.043 |
| Er | 0.802 | 0.899 | 0.801 | 0.047 | 0.034 | 0.124 |
| Tm | 0.125 | 0.13 | 0.117 | 0.008 | 0.006 | 0.014 |
| Yb | 0.874 | 0.973 | 0.876 | 0.05 | 0.04 | 0.101 |
| Lu | 0.133 | 0.152 | 0.132 | 0.009 | 0.007 | 0.018 |
| Sr | 445 | 459 | 272 | 6 | 9 | 723 |
| Σ РЗЭ | 29.569 | 33.119 | 22.256 | 0.93 | 0.915 | 1.771 |
| La _N /Yb _N | 4.17 | 4.12 | 2.6 | 1.87 | 2.87 | 2.22 |
| La _N /Sm _N | 2.4 | 2.5 | 1.57 | 1.65 | 2.35 | 2.12 |
| Gd _N /Yb _N | 1.09 | 1.02 | 1.1 | 1.04 | 0.99 | 1.11 |
| Eu/Eu* | 0.96 | 1.05 | 1.05 | 0.81 | 0.8 | 0.78 |
| Ce/Ce* | 0.9 | 0.92 | 0.88 | 0.76 | 0.69 | 0.39 |

Примечание. Образец: Ки1–Ки3 – габбро-диориты и диориты; Кс1–Кс3 – обломки серпентинитов (Кс1, Кс2) и карбонатный цемент (Кс3) офикальцита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным определения элементов-примесей, кальцит CaI и CaII существенно различаются по концентрациям и спектрам РЗЭ. Содержание и распределение лантаноидов в гидротермальном карбонате контролируются составом РЗЭ во флюиде и физико-химическими условиями кристаллизации (Вау, Möller, 1992). Состав РЗЭ во флюиде, помимо источника, зависит от степени взаимодействия флюид/порода и содержания комплексообразующих лиганд, таких как HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- и OH^- . Согласно исследованиям П. Мёллера с соавторами (Möller et al., 2004), концентрации РЗЭ во флюиде, взаимодействующим с вмещающими породами, и в отлагающемся из него карбонате возрастают с увеличением температуры. Однако результаты наших исследований указывают на обратную тенденцию. Судя по приведенным выше микротермометрическим данным, кальцит CaII с аномально низкими концентрациями лантаноидов образовался при более высокой температуре по сравнению с кальцитом CaI.

По данным А. Мичарда (Michard, 1989), на уровень содержания РЗЭ оказывает влияние также рН, регулирующий состав гидротермального флюида во время его взаимодействия с вмещающими породами. Общей закономерностью является увеличение концентраций лантаноидов с уменьшением рН флюида. Кроме того, если в кислых флюидах, характеризующихся низкими концентрациями комплексообразующих лиганд, преобладают легкие лантаноиды над тяжелыми РЗЭ, то в щелочных флюидах, обогащенных комплексообразующими анионами, доминируют тяжелые лантаноиды, а спектры распределения РЗЭ демонстрируют значения $\text{La}_N/\text{Lu}_N < 1$ (Schwinn, Markl, 2005). Кальцит CaI и CaII Кутуевского рудопроявления имеют сопоставимые значения La_N/Lu_N .

Это дает основание полагать, что они сформировались из флюидов с близкими кислотно-щелочными свойствами. Величина La_N/Lu_N в кальците CaI и CaII, за исключением одного анализа, превышающая 1, указывает на ведущую роль сорб-

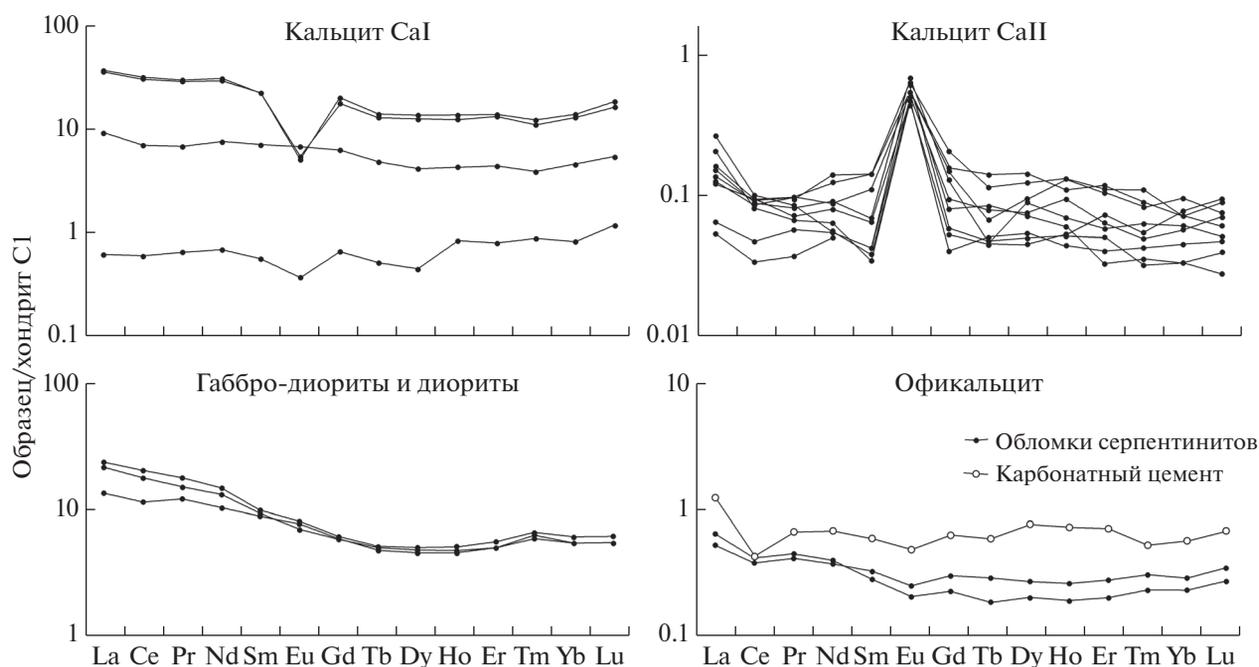


Рис. 2. Спектры распределения редкоземельных элементов в кальците руд, интрузивных породах и офикальцитах.

ционного механизма при фракционировании РЗЭ (Bau, Möller, 1992). Значительные вариации содержания РЗЭ в кальците CaI могут отражать локальные изменения рН флюида в зоне хлорит-серицит-кварцевых метасоматитов. Об этом свидетельствует положительная корреляция между содержанием лантаноидов и значениями La_N/Lu_N .

По изотопным данным, углерод и кислород во флюиде, из которого кристаллизовался кальцит CaI, имеют магматогенное происхождение. Значения $\delta^{18}O$ в кальците варьируют в интервале от 13.4 до 16.5‰, а $\delta^{13}C$ – от –6.4 до –4.9‰ (Знаменский и др., 2019а). Величины $\delta^{18}O_{H_2O}$ рудообразующего флюида (6.7–9.8‰), рассчитанные для максимальной температуры гомогенизации флюидных включений в кальците 270°C (Zheng, 1999), соответствуют изотопному составу магматической воды (5–10‰) (Sheppard, 1986), а модельные значения $\delta^{13}C_{CO_2}$ флюида (–4.8...–3.3‰), равновесного с кальцитом при этой температуре (Ohmoto, Rye, 1979), попадают в интервал значений $\delta^{13}C$ углерода магматического или глубинного ювенильного флюида (–8.0...–3.0‰) (Taylor, 1986). С целью оценки вероятного источника лантаноидов во флюиде нами проведено сравнение спектров РЗЭ в кальците CaI и габбро-диоритах и диоритах, слагающих рудоносную интрузию. Суммарные содержания лантаноидов в интрузивных породах составляют 22.256–33.119 г/т (табл. 2). Спектры распределения РЗЭ характеризуются повышенными содержаниями легких лан-

таноидов ($La_N/Yb_N = 2.6–4.17$), незначительной дифференциацией внутри легких РЗЭ ($La_N/Sm_N = 1.57–2.5$) и плоской формой в области тяжелых редких земель ($Gd_N/Yb_N = 1.02–1.1$) (рис. 2). Кроме того на спектрах проявлены небольшие отрицательные аномалии Ce ($Ce/Ce^* = 0.88–0.92$). Кальцит CaI в большинстве анализов (K5-1, K5-2, K5-3) по суммарным концентрациям РЗЭ (16.265–62.195 г/т) сопоставим с интрузивными породами (табл. 1). Спектры распределения РЗЭ в этих анализах кальцита также как и в габбро-диоритах и диоритах обогащены легкими лантаноидами ($La_N/Yb_N = 2.01–2.78$) и характеризуются незначительной дифференциацией внутри легких ($La_N/Sm_N = 1.3–1.65$) и тяжелых ($Gd_N/Yb_N = 1.38–1.46$) лантаноидов, а также наличием отрицательных аномалий Ce ($Ce/Ce^* = 0.83–0.9$). Более низкие значения La_N/Yb_N и La_N/Sm_N в кальците CaI по сравнению с интрузивными породами, возможно, обусловлены обогащением флюида тяжелыми лантаноидами и Sm в процессе взаимодействия с гидротермальными измененными интрузивными породами до кристаллизации кальцита. Такое обогащение флюида при взаимодействии с измененными гранитоидами наблюдалось в экспериментах (Debruyne et al., 2016), а также в современных геотермальных системах (Möller et al., 1997). Кроме того, более низкие значения La_N/Yb_N в кальците CaI отчасти могут быть связаны с присутствием в минералообразующем флюиде анионов Cl^- . Легкие лантаноиды по срав-

нению с тяжелыми РЗЭ образуют с Cl^- более устойчивые комплексные соединения (Migdisov et al., 2009). Поэтому в кристаллическую решетку кальцита будут предпочтительнее входить тяжелые лантаноиды. Существенно кальцит CaI в указанных выше пробах и интрузивные породы различаются только по значениям Eu/Eu^* , что, по всей вероятности, обусловлено разными окислительно-восстановительными условиями кристаллизации магматического расплава и кальцита руд. Более подробно этот вопрос рассмотрен ниже. Результаты исследований дают основание предполагать, что в гидротермальном флюиде, из которого отлагался кальцит CaI , преобладали РЗЭ, мобилизованные из интрузивных пород. Во флюиде могли присутствовать также лантаноиды магматогенной природы.

Кальцит CaII обладает аномально низкими концентрациями РЗЭ, которые на два порядка меньше содержаний лантаноидов в интрузивных породах (табл. 1, 2). Маловероятно, что основным источником РЗЭ в кальците такого состава мог быть флюид магматогенной природы. Судя по изотопным данным, флюид, циркулировавший в восточной эндоконтактной зоне рудоносной интрузии, представлял собой смесь магматогенных и метаморфогенных компонентов. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в кальците CaII варьируют от 16.1 до 16.4‰, $\delta^{13}\text{C}$ — от -5.6 до -4.5‰ (Знаменский и др., 2019а). Величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ флюида (10.3–10.6‰), рассчитанные для максимальной температуры гомогенизации флюидных включений в кальците CaII 300°C (Zheng, 1999) соответствуют метаморфической воде (3.0–25.0‰) (Sheppard, 1986). Модельные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ флюида, равновесного с кальцитом при T 300°C (Ohmoto, Rye, 1979), составляют -3.6...-2.5‰. Часть из них попадает в интервал возможных значений $\delta^{13}\text{C}$, характерных для углерода магматического или глубинного ювенильного флюида (Taylor, 1986), а другая — для фанерозойских морских карбонатов (-2.74...2.74‰) (Кулешов, 1986). На востоке рудоносная интрузия контактирует с основными эффузивами и серпентинитокластическими брекчиями, включая офикальциты (рис. 1). Ультраосновные и основные породы характеризуются изотопным составом кислорода и углерода около 5 и -5.5‰ соответственно (Rollinson, 1993). Сдвиг в сторону более высоких значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ мог произойти в результате изотопного обмена флюида с карбонатным цементом офикальцитов при термальном воздействии на них рудоносной интрузии. Карбонаты цемента, как впрочем, и лизардит-хризотилового серпентиниты, слагающие обломки офикальцитов, имеют низкие суммарные содержания лантаноидов (табл. 2). В карбонате они составляют 1.771 г/т, в серпентинитах —

0.915–0.93 г/т. В основных эффузивах концентрации РЗЭ ($\Sigma\text{РЗЭ} = 18.941\text{--}34.407$ г/т) (Знаменский и др., 2019б) близки к содержанию лантаноидов в интрузивных породах. Оценить сходство или различие спектров РЗЭ в кальците CaII и в карбонатном цементе офикальцитов, используя частные анализы, сложно. Тренды РЗЭ в кальците различаются между собой как по соотношениям легких и тяжелых лантаноидов ($\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} = 1.06\text{--}4.58$), так и по дифференциации внутри легких ($\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N} = 0.85\text{--}6.91$) и тяжелых ($\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} = 0.8\text{--}2.39$) редких земель. Такие вариации, по-видимому, в значительной степени являются следствием крайне низких содержаний лантаноидов в кальците, при которых даже незначительные изменения соотношений компонентов приводят к существенной трансформации спектров РЗЭ. Поэтому для сравнения нами использованы средние значения $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$, $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$, $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ и Ce/Ce^* в кальците. Они близки к величинам этих коэффициентов в карбонатном материале офикальцитов. По данным 9 анализов средние значения $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ в кальците CaII составляют 2.48, $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N} - 2.6$, $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} - 1.75$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* - 0.67$. В карбонате цемента офикальцитов $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$, $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$, $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ и Ce/Ce^* равны 2.22, 2.12, 1.11 и 0.39 соответственно. С учетом изотопных данных, это позволяет, по нашему мнению, рассматривать карбонатный цемент офикальцитов в качестве одного из основных источников лантаноидов в кальците CaII . Спектры распределения РЗЭ в кальците CaII и карбонате цемента различаются по величине аномалии Eu , что связано с разными физико-химическими условиями их образования.

Таким образом, различие в содержаниях РЗЭ в кальците CaI и CaII , скорее всего, обусловлено поступлением лантаноидов в минералообразующий флюид из разных источников. В случае с кальцитом CaI РЗЭ в основном заимствовались флюидом из интрузивных пород и метасоматитов по ним, тогда как при формировании кальцита CaII они поступали, вероятнее всего, главным образом, из цемента офикальцитов.

Для выяснения генетической природы кальцита и общих закономерностей фракционирования РЗЭ во флюиде, из которого отлагался карбонатный минерал, П. Мёллером и Г. Мортеани (Möller, Morteani, 1983) предложена диаграмма $\text{Yb}/\text{Ca} - \text{Yb}/\text{La}$. Как видно на рис. 3, точки значений Yb/Ca и Yb/La в кальците CaI и CaII группируются на диаграмме в субвертикальный тренд. Этот тренд свидетельствует об ассимиляции флюидом Ca и РЗЭ вмещающих пород. Согласно П. Мёллеру и Г. Мортеани (Möller, Morteani, 1983), отношение РЗЭ/ Ca в гидротермальных флюидах, за редким исключением, намного выше, чем в осадочных карбонатных породах. Поэтому взаимодействие гидротермального флюида

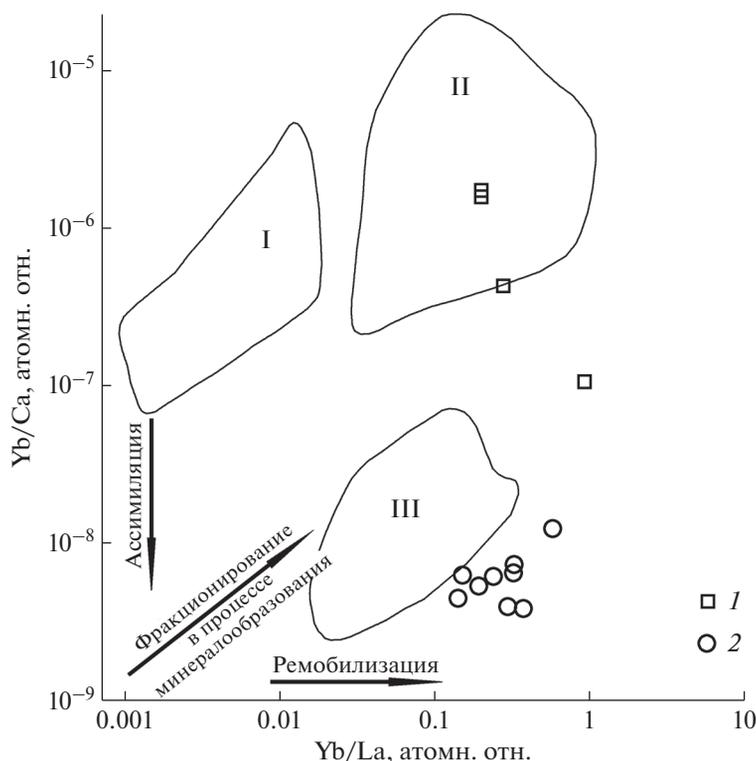


Рис. 3. Диаграмма Yb/Ca–Yb/La (Möller, Morteani, 1983) для кальцита. Поля составов кальцита: I – карбонатитов, II – гидротермального генезиса, III – морских известняков. Условные обозначения: 1 – кальцит CaI; 2 – кальцит CaII.

с карбонатными породами приводит к уменьшению отношения PЗЭ/Ca во флюиде и в кристаллизующемся из него кальците, которое зависит от количества ассимилированного карбонатного материала. На диаграмме Yb/Ca–Yb/La это проявляется в вертикальном расположении точек значений. Начинается вертикальный тренд со значений, близких к первоначальному составу гидротермального флюида, а заканчивается значениями, соответствующими составу ассимилированной карбонатной породы. Точки значений Yb/Ca и Yb/La в анализах кальцита CaI № K5-1, K5-2 и K5-3 располагаются в поле карбонатов гидротермального генезиса, тогда как кальцита CaII группируются около поля морских известняков. Промежуточное положение занимает проба кальцита CaI № K5-4. Низкое содержание в этой пробе PЗЭ, по-видимому, обусловлено существенной долей в составе флюида ассимилированного материала вмещающих пород. Как отмечалось выше, минералообразующий флюид, по всей вероятности, ассимилировал Ca и другие микроэлементы карбонатного цемента офикальцитов. Тренды, свидетельствующие о фракционировании PЗЭ в процессе первичной кристаллизации, характеризующейся увеличением во времени в кальците значений Yb/Ca и Yb/La, или рекристаллизации, при которой уменьшаются содержания легких PЗЭ при сохранении концен-

траций тяжелых лантаноидов, на диаграмме Yb/Ca–Yb/La не проявлены.

Когенетичность кальцита CaI и CaII можно оценить, сравнив в них значения Y/No и La/No. Y, хотя и не относится к лантаноидам, имеет близкий к этим элементам ионный радиус и химические свойства. М. Бау и П. Дульски (Bau, Dulski, 1995) по результатам изучения геохимии PЗЭ флюоритовых месторождений Таннебоден и Бейхилфе установили, что фигуративные точки когенетичных Ca-содержащих минералов на диаграмме Y/No–La/No образуют горизонтальные тренды. Кальцит CaI и кальцит CaII Кутуевского рудопроявления, имеющие сходные значения Y/No (табл. 1), на диаграмме Y/No–La/No представлены субгоризонтальным трендом (рис. 4), что позволяет рассматривать их в качестве генетически родственных образований.

Кальцит I и II различаются по значениям Eu/Eu* и Ce/Ce* (табл. 1). По данным Д. Дебрюне с соавторами (Debruyne et al., 2016), аномалии Eu и Ce в значительной степени отражают физико-химические условия кристаллизации кальцита. Кроме того, они могут быть унаследованы флюидом от источника. В общем Eu³⁺/Eu²⁺ в гидротермальном флюиде зависит от ряда факторов, но, главным образом, от температуры. Согласно Г. Швинну и Г. Марклу (Schwinn, Markl, 2005),

при T выше 200°C , а по данным других авторов (Sverjensky, 1984) при T , превышающей 250°C , Eu^{3+} в водном флюиде восстанавливается до Eu^{2+} . Eu^{2+} , имеющий бóльший ионный радиус по сравнению с Eu^{3+} и другими соседними трехвалентными лантаноидами, является весьма мобильным во флюиде. Вследствие кристаллографического контроля, в карбонате, отлагающемся при $T > 200$ (250) $^{\circ}\text{C}$, возникают отрицательные аномалии Eu из-за меньшей способности Eu^{2+} входить в кристаллическую решетку минерала и замещать в ней Ca^{2+} . При $T < 200$ (250) $^{\circ}\text{C}$ аномалии Eu в карбонате или не образуются или становятся положительными. Кальцит CaI и CaII Кутуевского рудопоявления сформировались при $T > 250^{\circ}\text{C}$ и должны иметь отрицательные аномалии Eu. Однако на их спектрах проявлены аномалии разного знака. На трендах распределения РЗЭ в кальците CaI аномалии не выражены или они являются отрицательными ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.24\text{--}1.02$). В то же время кальцит CaII характеризуется значительными положительными аномалиями Eu ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 3.68\text{--}12.55$). Наиболее вероятной причиной таких “противозаконных” аномалий в кальците CaII являются повышенные содержания в нем Sr ($1709\text{--}2346$ г/т). В кальците CaI они составляют $234.9\text{--}636$ г/т. Eu^{2+} и Sr^{2+} имеют близкие ионные радиусы — 117 и 118 пм, соответственно (Shannon, 1976). По-видимому, Eu^{2+} замещал Sr^{2+} в кристаллической решетке кальцита CaII. При общем низком уровне содержаний РЗЭ такого замещения, вероятно, оказалось достаточным для появления на спектрах РЗЭ положительных аномалий Eu. Обогащение флюида Sr в восточной части рудоносной интрузии мы связываем с мобилизацией его из цемента офикальцитов, который содержит Sr в повышенных количествах (табл. 2).

Следует отметить, что на трендах распределения РЗЭ в интрузивных породах аномалии Eu не проявлены ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.96\text{--}1.05$). В магматических породах основным концентратом европия, как известно, является плагиоклаз. Eu^{3+} по сравнению с Eu^{2+} обладает бóльшей способностью входить в кристаллическую решетку плагиоклаза, где он замещает Ca^{2+} . Отсутствие аномалий Eu свидетельствует о преобладании в расплаве Eu^{+3} и, соответственно, о высокой степени его окисленности и/или водонасыщенности (Richards et al., 2012). По-видимому, в процессе эволюции порфировой рудно-магматической системы Кутуевского рудопоявления произошла смена окислительного режима, существовавшего во время образования интрузивных пород, на восстановительные условия на стадии кристаллизации кальцита руд.

Спектры распределения РЗЭ в кальците CaI и CaII характеризуются наличием негативных аномалий Ce. Причем в кальците CaII они более значительные. По данным М. Бау и Мёллера (Bau,

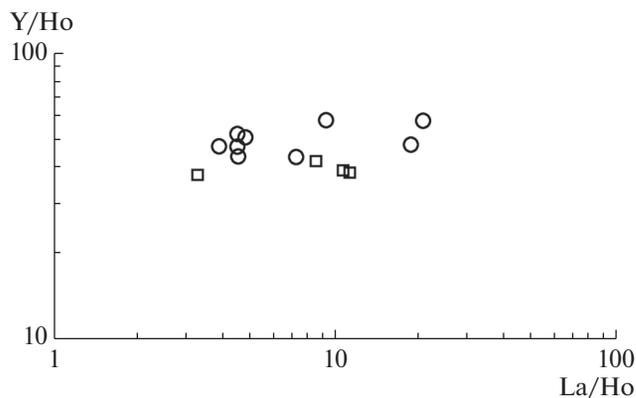


Рис. 4. Диаграмма Y/No–La/No (Bau, Dulski, 1995) для кальцита. Условные обозначения см. на рис. 3.

Möller, 1992), образование аномалий Ce в высокотемпературной обстановке маловероятно, так как с повышением температуры $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ окислительно-восстановительное равновесие смещается в сторону более высоких значений $f\text{O}_2$. Негативные аномалии Ce часто возникают в процессе эволюции флюида при попадании в него окисленных метеорных вод и/или в результате взаимодействия с вмещающими породами, имеющими такие аномалии, например с морскими карбонатами. При взаимодействии флюид/карбонат аномалии Ce сохраняются (Castorina, Masi, 2008). Кальцит Кутуевского рудопоявления не имеет изотопных меток метеорных вод. По значениям Ce/Ce^* кальцит CaI сопоставим с интрузивными породами, а кальцит CaII — с серпентинитами из обломков и карбонатным цементом офикальцитов. По всей вероятности, негативные аномалии Ce в кальците были унаследованы от источника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований установлено, что кальцит Au-Cu-порфировых руд, локализованных в разных частях метасоматического ореола Кутуевского рудопоявления, существенно различается по содержаниям и спектрам РЗЭ.

Кальцит руд, образовавшихся в центральной части интрузии габбро-диорит-диоритового состава в хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах, по уровню содержаний и составу РЗЭ в большинстве анализов сопоставим с интрузивными породами. Предполагается, что при формировании этого кальцита РЗЭ были в основном взаимодействованы гидротермальным флюидом из интрузивных пород. Мобилизация РЗЭ при взаимодействии флюид/порода подтверждает субвертикальный тренд распределения точек кальцита на диаграмме Yb/Ca–Yb/La. Кроме того, в ореоле хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах установлен каль-

цит с низкими концентрациями РЗЭ и значениями Yb/Ca. По всей вероятности, он кристаллизовался из флюида, содержавшего в значительном количестве ассимилированный материал пород, вмещающих интрузивный массив. Кальцит руд, развитых в восточной эндоконтактовой зоне интрузии в биотит-эпидот-хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах, отлагался из флюида, в котором преобладали РЗЭ, скорее всего, мобилизованные из карбонатного цемента офикальцитов. На взаимодействие флюид/карбонатный цемент указывают: а) аномально низкие содержания РЗЭ в кальците руд; б) низкие значения Yb/Ca в кальците, характерные для морских карбонатов; в) сходные значения La_N/Yb_N , La_N/Sm_N , Gd_N/Yb_N в кальците и карбонатном материале офикальцитов; г) сочетание на спектрах распределения РЗЭ в кальците положительных аномалий Eu, обусловленных повышенными содержаниями в нем Sr, с негативными аномалиями Ce, сопоставимыми по величине с аномалиями в карбонатах цемента офикальцитов.

На фракционирование РЗЭ, помимо процессов взаимодействия флюид/порода, оказала влияние температура флюида. Во время кристаллизации кальцита температура минералообразующей системы превышала 250°C, в связи с чем, во флюиде доминировал Eu^{2+} и существовал восстановительный режим.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИГ УФИЦ РАН № FMRS-2022-0011 и Имин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН № АААА-А19-119072390050-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вотьяков С.Л., Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Чередниченко Н.В., Дерюгина Л.К., Денисов С.А., Чемпалов А.П., Узких С.Э., Орехов А.А. (2006) Мультиэлементный анализ геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на ELAN 9000. *Ежегодник-2005. Труды Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого*. **153**, 425-430.
- Грабежев А.И. (2009) Sr–Nd–C–O–H–S изотопно-геохимическая характеристика медно-порфировых флюидно-магматических систем Южного Урала: вероятные источники вещества. *Литосфера*. (6), 66-89.
- Грабежев А.И., Ронкин Ю.Л. (2011) U–Pb возраст цирконов из рудоносных гранитоидов медно-порфировых месторождений Южного Урала. *Литосфера*. **3**, 104-116.
- Знаменский С.Е., Анкушева Н.Н., Знаменская Н.М. (2019а) Условия образования Au–Cu-порфировой минерализации Кутуевского рудопоявления (Южный Урал). *Геология. Известия Отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ*. (26), 8-13.
- Знаменский С.Е., Косарев А.М., Шафигуллина Г.Т. (2019б) Фациальный состав, геохимические особенности и геодинамические обстановки образования позднеэских островодужных комплексов зоны Главного Уральского разлома на Южном Урале. *Вестник Пермского университета. Геология*. **18**(1), 1-16.
- Знаменский С.Е., Анкушева Н.Н., Артемьев Д.А. (2020) Условия образования, состав и источники рудообразующих флюидов золото-порфирового месторождения Большой Каран (Южный Урал). *Литосфера*. **20**(3), 397-410.
- Знаменский С.Е., Знаменская Н.М. (2021) Распределение редкоземельных элементов и иттрия в кальците Au–Cu-порфировых руд и вмещающих породах Кутуевского рудопоявления (Южный Урал). *Геологический вестник*. (1), 98-104.
- Кулешов В.Н. (1986) *Изотопный состав и происхождение глубинных карбонатов*. М.: Наука, 125 с.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Винокуров С.Ф., Зорина Л.Д., Чернова А.Д., Кряжев С.Г., Краснов Н.Н., Горбачева С.А. (2010) Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил. *Геология рудных месторождений*. **52**(2), 91-125.
- Abedini A., Calagari A.A., Naseri H. (2016) Mineralization and REE geochemistry of hydrothermal quartz and calcite of the Helmesi copper deposit, NW Iran. *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* **281**/2, 123-134.
- Bau M.; Dulski P. (1995) Comparative study of yttrium and rare-earth behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **119**, 213-223.
- Bau M., Möller P. (1992) Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnetite and Siderite. *Mineral. Petrol.* **45**, 231-246.
- Castorina F., Masi U. (2008) REE and Nd-isotope evidence for the origin siderite from the Jebel Awam deposit (Central Morocco). *Ore Geol. Rev.* **34**, 337-342.
- Cooke D.R., Hollings P., Wilkinson J.J., Tosdal R.M. (2014) Geochemistry of Porphyry Deposits. In *Treatise on Geochemistry, Second Edition* (Eds. Holland H.D., Turekian K.K.) **13**, 357-381.
- Debruyne D., Hulsbosch N., Muchez P. (2016) Unraveling rare earth element signatures in hydrothermal carbonate minerals using a source-sink system. *Ore Geol. Rev.* **72**, 232-252.
- Michard A. (1989) Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**, 745-750.
- Migdisov A.A., Williams-Jones, A.E., Wagner, T. (2009) An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**, 7087-7109.
- Möller P., Dulski P., Savascin Y., Conrad M. (2004) Rare earth elements, yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well waters of West Anatolia, Turkey: a hydrochemical study of their origin. *Chem. Geol.* **206**, 97-118.
- Möller, P., Morteani, G. (1983) On the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits. In *The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and controversies* (Eds. Augusthitis S.S.). Theophrastus, Athens, 747-791.
- Möller, P., Stober, I., Dulski, P. (1997) Seltenerdelement-, Yttrium-Gehalte und Bleisotope in Thermal- und Mineralwässern des Schwarzwaldes. *Grundwasser*. **2**, 118-132.

- Ohmoto H, Goldhaber MB (1997) Sulfur and carbon isotopes. In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. J. Wiley and Sons, 517-611.
- Richards J.P., Spell T., Rameh E., Razique A., Fletcher T. (2012) High Sr/Y magmas reflect arc maturity, high magmatic water content, and porphyry Cu ± Mo ± Au potential: examples from the Tethyan arcs of Central and Eastern Iran and Western Pakistan. *Econ. Geol.* **107**, 295-332.
- Rollinson H. R. (1993) *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. London: Longman Scientific and Technical, 352 p.
- Schwinn G., Markl G. (2005) REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chem. Geol.* **216**, 225-248.
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A.* **32**, 751-767.
- Sheppard S.M.F. (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. *Rev. Mineralogy.* **16**, 70-78.
- Sillitoe R.H. (2010) Porphyry Copper Systems. *Econ. Geol.* **105**, 3-41.
- Sverjensky D.A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Sci. Lett.* **67**, 70-78.
- Taylor B. (1986) Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, and S In *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes: Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy* (Eds Valley J.W., etc) **6**, 185-225.
- Zheng Y.-F. (1999) Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochem. J.* **33**, 109-126.
- Znamenskii S.E., Ankusheva N.N., Snachev A.V. (2020) The Formation Conditions and Sources of Ore-Forming Fluids of the Nikolaevskoe Gold Deposit (South Urals). *Russian Geology and Geophysics.* **61**(8), 828-837.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОТОЛИТОВ МЕТАПЕЛИТОВ ВЕРХНЕГО РИФЕЯ И ВЕНДА БОДАЙБИНСКОЙ ЗОНЫ БАЙКАЛО-ПАТОМСКОГО СКЛАДЧАТОГО ПОЯСА

© 2022 г. В. Н. Подковыров^{а, *}, А. В. Маслов^{б, с, **}

^аИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

^сИнститут геологии и минералогии СО РАН, пр-т Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vpodk@mail.ru

**e-mail: amas2004@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 16.11.2021 г.

Принята к публикации 15.12.2021 г.

В статье приводятся результаты анализа литохимических особенностей метапелитов верхнего рифея и венда Бодайбинской структурно-фациальной зоны Байкало-Патомского складчатого пояса. Показано, что свойственные метапелитам значения K_2O/Na_2O и SiO_2/Al_2O_3 свидетельствуют о незатронутости их калиевым метасоматозом и процессами окремнения. Соотношение в метапелитах модулей ТМ и ЖМ, НКМ и ГМ позволяет считать, что их протолиты были представлены преимущественно материалом первого седиментационного цикла. Источниками его являлись, по всей видимости, магматические породы среднего и основного состава. Состав протолитов сопоставим с каолинитовыми, каолинит-иллит-смектитовыми и хлорит-смектит-иллитовыми глинами, т. е. принципиально не отличается от состава большинства “обычных” глинистых пород. Средние величины химического индекса изменения ($СИА_{коррект}$) превышают пороговое его значение, разделяющее породы, формировавшиеся в условиях холодного/аридного и теплого/гумидного климата, только для метапелитов харлухтахой, хайвергинской, аунакитской и вачской свит. Метапелиты остальных уровней верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны сложены относительно слабо измененной процессами химического выветривания на палеоводосборах тонкой алюмосиликокластикой. Средние для свит величины коэффициентов концентрации фосфора дают основание считать, что палеопродуктивность областей осадконакопления верхнего рифея и венда, несмотря на довольно высокое содержание в ряде случаев в метапелитах $C_{орг}$, была незначительной. В составе метапелитов нет также признаков присутствия “камуфлированной” пирокластикой или продуктов подводных эксгальций.

Ключевые слова: Байкало-Патомский складчатый пояс, Бодайбинская зона, верхний рифей, венд, метапелиты, литохимия, условия формирования протолитов

DOI: 10.31857/S0016752522090059

Одной из крупнейших структур Центрально-Азиатского орогенного пояса является Байкало-Патомский складчатый пояс (БПП), дугой обрамляющий с юга Сибирскую платформу (Рыцк и др., 2011; Ярмолюк и др., 2012; Чугаев и др., 2018; и др.). Накопление участвующих в его строении верхнерифейско-вендских (неопротерозойских) терригенно-карбонатных последовательностей, мощность которых превышает в ряде случаев 15 км, происходило на пассивной континентальной окраине Палеоазиатского океана, образованного в результате рифтогенеза, связанного с распадом Родинии (Зоненшайн и др., 1990; Беличенко и др., 1994; Станевич и др., 2007; Li et al., 2008; Богданова и др.,

2009; Немеров и др., 2010; Хераскова и др., 2010; Чугаев и др., 2018; и др.).

История накопления верхнерифейско-вендских отложений БПП охватывает несколько этапов: баллаганахский¹, дальнетайгинско-жуинский и юдомский/присяянский (Ленский золотоносный..., 1971; Немеров, Станевич, 2001; Эволюция..., 2006; Немеров и др., 2010; Станевич,

¹ Традиционно этот этап именуется медвежевско-баллаганахским, но так как возраст формировавшихся в его начале отложений пурпольской и междвежевской свит большинством авторов принимается нижнерифейским, то мы здесь и далее рассматриваем только его баллаганахскую часть. Возраст баллаганахской серии считается в настоящее время верхнерифейским (Ковач и др., 2020 и ссылки там).

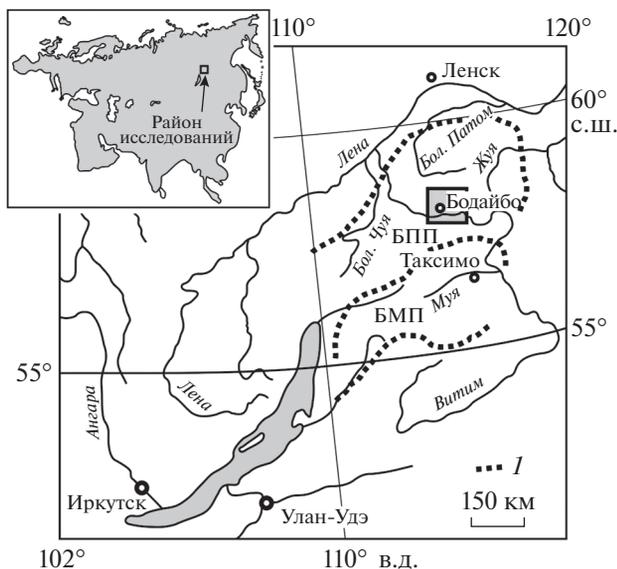


Рис. 1. Обзорная схема района исследований. Географическая основа по (Станевич и др., 2007) с изменениями. БПП – Байкало-Патомский пояс, БМП – Байкало-Муйский пояс. I – границы поясов.

2014; и др.). На первом этапе осадконакопление шло в рифтогенном морском бассейне, а терригенные толщии характеризовались низкой зрелостью (Эволюция..., 2006); это предполагает, что состав слагающих их метапесчаников и метапелитов близок к составу пород в областях размыва. Для дальнетайгинско-жуинского этапа были свойственны обстановки задугового бассейна (собственно островная дуга располагалась, по всей видимости, в пределах Байкало-Муйской зоны) и предорогенные. При этом в Бодайбинской зоне БПП (котловина задугового бассейна с преимущественным накоплением турбидитовых отложений, по (Эволюция..., 2006)) на фоне резкого прогибания шельфа накапливались высокоуглеродистые осадки аунакитской и вачской свит. В последующем формирование терригенных толщ (анангская, догалдынская и илигирская свиты) происходило в предгорном прогибе. Предполагается, что трансформация задугового бассейна в предгорный сопровождалась ростом биопродуктивности и, соответственно, возрастанием содержания в осадочных последовательностях органического углерода ($C_{орг}$) (Немеров, Станевич, 2001; Станевич и др., 2007; Станевич, 2014). В качестве источников кластики на названном этапе выступали местные поднятия/Байкало-Муйская зона горных сооружений; объем обломочного материала, поступавшего из этих источников, считается сопоставимым с тем, что шел с Сибирского кратона (Эволюция..., 2006).

Бодайбинская структурно-фациальная зона (рис. 1) является в настоящее время одной из наи-

более исследованных структур БПП, что связано в первую очередь с присутствием здесь среди верхнерифейско-вендских толщ уникальных золоторудных объектов (Иванов и др., 1995; Иванов, 2008, 2014; Государственная..., 2010; и др.).

Ранее мы уже выполнили анализ лито- и изотопно-геохимических индикаторов состава палеоводосборов, палеоклимата и палеопродуктивности времени накопления отложений мариинско-нохтуйского интервала (верхний рифей(?)-венд-нижний кембрий) Ленско-Жуинской зоны севера Патомского нагорья. Было показано, что значения ряда индикаторных отношений редких и рассеянных элементов (Th/Sc , Th/Co и $(La/Yb)_N$) в глинистых породах мариинско-баракунского и уринско-нохтуйского интервалов различны. Это указывает на появление в преуринское или уринское время новых комплексов пород-источников тонкой алюмосиликокластики и согласуется с выводами предшественников. Высказано предположение, что палеоводосборы венда и начала кембрия, служившие источниками обломочного материала для области осадконакопления, существовавшей в пределах современного Лено-Жуинского района, были сложены породами, испытывавшими влияние гумидного субтропического и тропического климата. Отсутствие выраженной отрицательной корреляции между величиной E_{Fr} и индикаторами состава пород на палеоводосборах, позволяет думать, что между палеопродуктивностью и геодинамическими обстановками венда исследованного района не наблюдалось заметной взаимосвязи.

В настоящей работе рассматриваются литохимические особенности метапелитов верхнего рифея и венда Бодайбинской структурно-фациальной зоны (далее – просто зоны), расположенной южнее Лено-Жуинского района (типичная местность опорного разреза вендских отложений юга Средней Сибири (Чумаков и др., 2013)), т.е. дальше/мористее Сибирского кратона в современных координатах. Используя общепринятые методы и подходы литохимии (Юдович, Кетрис, 2000; Интерпретация..., 2001; Маслов, 2005; и др.) мы попытаемся оценить исходный состав протолитов метапелитов, состав пород-источников тонкой алюмосиликокластики, палеогеодинамические и палеоклиматические обстановки накопления исходных осадков, а также – палеопродуктивность бассейнов позднего рифея и венда и возможный вклад “камуфлированной” пирокластики в состав метапелитов баллаганаской, дальнетайгинской, жуинской и юдомской серий Бодайбинской зоны БПП.

| | Патомская зона | | Бодайбинская зона | | | |
|---------------|-------------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|---------------|
| | Серия | Свита | Серия | Свита | | |
| Венд | Трехверстная | Тинновская | Юдомская | Илигирская | | |
| | | Жербинская | | Догалдынская | | |
| | Жуинская | Ченченская | | Анангрская | | |
| | Жуинская | Никольская | Жуинская | Вачская | | |
| | | Каланчевская | | Аунакитская | | |
| | Уринская | Имняхская | | | | |
| | Дальне-тайгинская | Баракунская | Дальне-тайгинская | Хомолхинская | | |
| | | Большепатомская | | Угаханская | | |
| | | Верхний рифей | | Баллаганахская | Баллаганахская | Бужуихтинская |
| | | | | | | Мариинская |
| | Бугарихтинская | | Бугарихтинская | | | |
| | Хайвергинская | | Хайвергинская | | | |
| Харлухтахская | Харлухтахская | | | | | |

Рис. 2. Стратиграфия верхнерифейско-вендских отложений Патомской и Бодайбинской структурно-фациальных зон Байкало-Патомского складчатого пояса, по данным (Иванов и др., 1995; Государственная..., 2010; Чумаков и др., 2013; Будяк и др., 2019) с упрощениями.

ЛИТОСТРАТИГРАФИЯ ВЕРХНЕРИФЕЙСКО-ВЕНДСКИХ МЕТАТЕРРИГЕННЫХ ТОЛЩ БОДАЙБИНСКОЙ ЗОНЫ

Имеющий значительную мощность разрез верхнерифейско-вендских отложений Бодайбинской структурно-фациальной зоны дифференцирован на ряд литостратиграфических подразделений (свит) (Ленский золотоносный..., 1971; и др.). Приводимая ниже характеристика свит основана на данных работ (Подковыров, 1983; Иванов и др., 1995; Иванов, 2008; Государственная..., 2010; и др.). Принадлежность различных свит к более крупным подразделениям принята в соответствии с представлениями авторов публикации (Будяк и др., 2019 и ссылки там). Согласно им в Бодайбинской/Мамско-Бодайбинской зоне верхнерифейско-вендские (неопротерозойские) отложения расчленяются на четыре региональных горизонта/серии (рис. 2): баллаганахский, дальнетайгинский, жуинский и юдомский. Первый объединяет отложения харлухтахской, хайвергинской, буга-

рихтинской и бодайбокканской свит. Ко второму принадлежат породы бужуихтинской, угаханской и хомолхинской свит. Жуинский горизонт включает отложения имняхской, аунакитской и вачской свит, а юдомский – анангрской, догалдынской и илигирской. Существуют и другие схемы расчленения рассматриваемых отложений. Так, в работе (Yudovskaya et al., 2016) харлухтахская, хайвергинская, бугарихтинская и бодайбокканская свиты принадлежат баллаганахской серии, бужуихтинская, угаханская, хомолхинская и имняхская свиты отнесены к ныгринской/дальнетайгинской серии, а аунакитская, вачская, анангрская, догалдынская и илигирская свиты – к бодайбинской. Напротив, по представлениям (Чугаев и др., 2017) к бодайбинской серии относятся жербинская и тинновская свиты.

Харлухтахская свита (300...650–1550 м) с размывом залегает на отложениях пурпольской и медвежевской свит или на породах раннепротерозойского фундамента. В её составе² преобладают грубообломочные породы; подчинённое значение имеют метапесчаники и метапелиты. Свита характеризуется заметной фациальной неоднородностью. Среди гравийно-галечного материала преобладают обломки гранитоидов, встречается угловатая галька песчано-сланцевых пород нижнего протерозоя, кварцитов и песчаников пурпольской свиты, а также гнейсовидных гранитоидов. Содержание рассеянного органического вещества (РОВ) составляет 0.5–1%. По данным (Подковыров, 1983), точки состава метапелитов свиты на диаграмме $Al_2O_3-K_2O-MgO$ (диаграмма АКМ, (Головенко, 1977)) попадают преимущественно в поля иллитовых, реже каолиновых или каолинит-иллитовых глин и в верхах свиты – хлорит-иллитовых глин. Предполагается, что в разрезах свиты можно видеть несколько трансгрессивных макроритмов, в которых наблюдается смена мелководно-морских, возможно лагунных обстановок (олигомиктовые известковистые, известково-доломитистые песчаники) более глубоководными открыто-морскими (известковистые песчаники и алевролиты, пелиты).

Хайвергинская свита (1265–2100 м) объединяет олигомиктовые и аркозовые метапесчаники, метаалевролиты, глинистые и углеродисто-глинистые сланцы³, слагающие несколько транс-

² В составе свит здесь и далее указаны предполагаемые протолиты.

³ Фактически это и другие подразделения описываемого в данной работе разреза рифея и венда Бодайбинской зоны Байкало-Патомского складчатого пояса сложены кварцито-гнейсами (гнейсами), лейкократовыми и плагиогнейсами, известково-силикатными породами (скаполит-плагиоклазовые (±цоизит, карбонат) гнейсы и сланцы), мраморами, глиноземистыми, гранат-двуслюдными, кианит-гранат-двуслюдными сланцами и другими метатерригенными породами.

грессивных ритмов. В северном направлении метапесчаники замещаются конгломератами, а в сланцах появляются “плавающие” валуны и гальки, линзы и неправильные тела, переходящие в грубообломочные образования, типичные для прибрежных и пролювиально-склоновых отложений. По сравнению с метапелитами харлухтаской свиты тонкозернистые обломочные породы хайвергинской свиты обладают повышенной глиноземистостью. Содержание $C_{орг}$ в метапелитах достигает 2.8–3.5 мас. %.

Бугарихтинская свита (1200 до 1900 м) сложена мелкогалечными конгломератами, гравелитами, метапесчаниками, сланцами и известковистыми метапесчаниками; в верхней части свиты присутствуют и известняки. В Бодайбинской зоне свита объединяет четыре ритмично построенных части, каждая из которых представлена метапесчаниками и иногда гравелитами, переслаивающимися песчано-алевролитовыми наборами пород, метаалевролитами и углеродистыми сланцами. Доля последних в общем объеме свиты достигает 30%. Они сложены мусковитом и серицитом (10–30%), кварцем (20–70%), плагиоклазом (до 10%), хлоритом (1–18%). Содержание POB варьирует от 1 до 3%; среднее содержание $C_{орг}$ в сланцах оценивается в 0.72 мас. %.

Бодайбокская свита (150–200 м) представлена голубовато- и светло-серыми мраморами с полосами/прослоями черных углеродистых их разновидностей. Встречаются также пачки (мощностью до $n \times 10$ м) тонкого переслаивания метатерригенных пород (графитистые кварц-плагиоклаз-слюдистые метапелиты, метаалевролиты и метапесчаники). На диаграмме АКМ составы метапелитов бодайбокской свиты сосредоточены в основном в поле иллитовых глин (Подковыров, 1983).

Бужухтинская свита (550–590 м) объединяет светло-серые кварцевые и плагиоклаз-слюдистые метапесчаники с прослоями темно-серых метаалевролитов, пачки переслаивающихся метапесчаников, метаалевролитов и углеродистых слюдистых и слюдисто-карбонатных сланцев, в том числе с порфиробластами Fe-карбонатов (в исследуемом районе они обычно описываются под местным термином “бурошпаты”). В целом это широкий ряд минералов – от Fe-доломитов и анкеритов до сидеритов), а также известковистые песчаники и песчаные черные известняки. В средней и верхней частях разреза встречаются графитистые известняки и кварц-полевошпатовые метапесчаники.

Угаханская свита (300–370 м) сложена преимущественно черными известняками, метаалевролитами и углеродистыми карбонатно-серицит-хлоритовыми (содержание $C_{орг}$ превышает в ряде случаев 4 мас. %) и кварц-серицитовыми сланцами.

Хомолхинская свита (800 и более м) объединяет черные углеродистые сланцы ($C_{орг}$ до 5–7 мас. %), ритмично переслаивающиеся кварцевые и кварц-плагиоклазовые метапесчаники, метаалевролиты и гранат-двуслюдяные филлитовидные сланцы, темно-серые до черных метаалевролиты, чередующиеся с углеродистыми сланцами и светло-серыми мелкозернистыми метапесчаниками. Некоторые авторы считают, что рассматриваемые образования обладают признаками типичных турбидитов (Эволюция..., 2006). Содержание $C_{орг}$ в породах верхней части свиты составляет ~2 мас. %. В последние годы свита расчленена на подсвиты и горизонты (Бабяк и др., 2019).

Имняхская свита (до 1000 м) представлена грубослоистыми известковистыми полевошпатовыми кварцевыми метапесчаниками, мусковит-хлорит-кварцевыми известковистыми сланцами и “песчаными” известняками. В ряде разрезов в основании свиты присутствуют пестроцветные известковистые метапесчаники, чередующиеся со светлоокрашенными известняками и карбонатными сланцами.

Аунакитская свита (до 800 и более м) объединяет в нижней части сероцветные кварцевые и олигомиктовые метапесчаники, слюдисто-кварцевые и известково-кварцево-слюдистые сланцы, а также углеродистые метаалевролиты и слюдисто-кварцевые сланцы ($C_{орг}$ до 2.7 мас. %), а в верхней представлена темно-серыми метапесчаниками, метаалевролитами и углеродистыми сланцами ($C_{орг}$ 2.5–3.7 мас. %). Предполагается, что данный уровень также сложен турбидитовыми отложениями (Эволюция..., 2006).

Вачская свита (~350 м) сложена черными кварцевыми метапесчаниками ($C_{орг}$ до 5.5 мас. %), метаалевролитами и высокоуглеродистыми (преобладают) слюдисто-кварцевыми сланцами ($C_{орг}$ до 10 мас. % и более (Эволюция..., 2006; Чугаев и др., 2018; Бабяк и др., 2019)). Встречаются в ее разрезах также интервалы, содержащие до 35–40% мусковита, а в зоне повышенного метаморфизма – гранат и ставролит. Текстуры особенности пород вачской свиты дают основание некоторым авторам считать их продуктами “лавинных условий осадконакопления” (Эволюция..., 2006).

Анангская свита (200–600...900 м) представлена зеленовато-серыми полевошпатово-кварцевыми и доломитовыми метапесчаниками, туфо-песчаниками и туфоалевролитами, темно-серыми углеродистыми слюдистыми, слюдисто-кварцевыми и гранат-слюдистыми сланцами. В разрезах южной части Бодайбинской зоны в составе свиты присутствуют гравелиты. Среди обломков в них наблюдаются кварц, кислые и средние плагиоклазы, кварц-серицитовые сланцы, основные породы, кислые вулканиты, гра-

ниты, плагиограниты. Фигуративные точки метапелитов свиты расположены на диаграмме АКМ между полями иллитовых и смектитовых глин (Подковыров, 1983).

Догалдынская свита (440–1450 м) объединяет полевошпато-кварцевые и полимиктовые зеленовато-серые, зеленые, темно-серые до черного цвета карбонатистые или эпидотовые метапесчаники, углеродистые серицит-хлоритовые сланцы с порфиробластами Fe-карбонатов, метаалевролиты, известняки и песчаные их разности. По данным (Иванов, 2008), свита расчленяется на три подсвиты, нижняя из которых вмещает золоторудное месторождение “Ожерелье”. В южном направлении, как и в разрезах анангской свиты, в разрезах догалдынской свиты растет доля грубозернистых метапесчаников и гравелитов. Полимиктовые метапесчаники и гравелиты, кроме кварца и плагиоклаза, содержат обломки вулканических пород (плагиограниты, метадолериты, амфиболиты, туфогенные породы, риолиты, дациты, кристаллосланцы). Распределение фигуративных точек сланцев на диаграмме АКМ указывает на сходство их состава с хлорит-смектит-иллитовыми глинами (Подковыров, 1983). Авторами монографии (Эволюция..., 2006) отложения анангской и догалдынской свит считаются молассовыми.

Илигирская свита (до 1100 м) представлена кварц-плагиоклазовыми метапесчаниками, неравномерно переслаивающимися с известковистыми серицит-хлоритовыми сланцами, встречаются линзы кварц-доломитового или альбит-кварц-доломитового состава. В ряде разрезов можно видеть прослойки доломитов. В составе сланцев преобладает серицит (20–80%) и хлорит (до 40%), количество кварца варьирует от 10 до 35%, плагиоклаза от 5 до 25%, а на порфиробласты сидерита и анкерита приходится 3–15 и 2–12%. Среднее содержание $C_{орг}$ в сланцах составляет ~1.0–1.5 мас. %. Состав метапелитов отвечает в основном смектит-иллитовым глинам (Подковыров, 1983).

По данным (Кориковский, Федоровский, 1980; Рундквист и др., 1992; Иванов и др., 1995; Митрофанов, 2006; Русинов и др., 2008; Чугаев и др., 2018; Онищенко, Сокерина, 2021), слагающие названные выше свиты породы претерпели метаморфические преобразования в условиях фации зеленых сланцев и эпидот-амфиболитовой, в процессе которых происходила их перекристаллизация с сохранением слоистых текстур. Метасоматические изменения в связи с процессами рудообразования вне зон сдвиговых деформаций и месторождений золота не наблюдаются. Это позволяет считать, что обсуждаемые результаты реконструкций особенностей формирования протолитов метапелитов по их валовому химическому составу, имеют право на существование.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЕ ЛИТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Детальные петрохимические исследования метаосадочных толщ Мамско-Бодайбинского района с использованием диаграмм ab А.Н. Неелова (1977, 1980 и др.) и $Al_2O_3-K_2O-MgO$ В.К. Головенка (1977) выполнены В.Н. Подковыровым (1983). В результате показано, что метатерригенные породы харлухтагской и хайвергинской свит сформированы в обстановках умеренной тектонической активности и интенсивного химического выветривания. Метапелиты бугарихтинской свиты имеют более глиноземистый состав с тенденцией некоторого увеличения содержания большинства оксидов при снижении кремнеземистости пород вверх по разрезу. По сравнению с подстилающими образованиями породы обогащены MgO , CaO , MnO и $Fe_2O_3^{*4}$; некоторые образцы имеют высокое содержание MnO или Na_2O при повышенной калиевости. Возможно, это указывает на присутствие в протолите пирокластике основного состава.

На основе факторного анализа В.Н. Подковырову удалось также установить, что состав отложений нижней части разреза контролировался осадочной дифференциацией терригенного материала и наложенным умеренным карбонатнакоплением. В крупных седиментационных ритмах виден рост вверх по разрезу содержания Al_2O_3 , $Fe_2O_3^{*}$, MgO , TiO_2 и K_2O – компонентов первичноглинистой фракции. Состав протолитов метапелитов бужуихтинской и бодайбокканской свит может рассматриваться как иллитовые, вероятно с примесью смектита, глины; некоторые образцы имеют более магнезиальный состав и соотносятся со смешанными хлорит-иллитовыми или смектитовыми глинами. Составы метапелитов хомолхинской свиты отвечают иллит-смектитовым глинам. Метапелиты имняхской свиты в основном имеют составы менее глиноземистые, чем это характерно для иллитовых глин, но более калиевые или более магнезиальные.

Изменение валового химического состава пород в средней и верхней частях разреза позволяет выделить несколько трансгрессивно-регрессивных ритмов. Первый представлен бодайбокканской свитой, глинисто-карбонатные отложения которой накапливались, по-видимому, в условиях открытого, относительно глубоководного морского бассейна при слабом поступлении умеренно зрелого терригенного материала. Два других ритма представляют бужуихтинская и угаханская, а также хомолхинская и имняхская свиты. В первом наблюдается некоторое уменьшение дифференциации терригенного материала и преоблада-

⁴ $Fe_2O_3^{*}$ – суммарное железо в виде Fe_2O_3 .

ние морских глинисто-карбонатных отложений (трансгрессивный ряд). Второй ритм имеет регрессивный характер. Он начинается с граувакковых отложений хомолхинской свиты, а имнянская свита содержит ассоциации, типичные для мелководно-морских отложений; примесь доломита в песчаниках и особенности состава метапелитов позволяют считать обстановки их накопления как, скорее, лагунные.

Отложения аунакитской и вачской свит формировались под влиянием осадочной дифференциации зрелого терригенного материала на фоне медленного нарастания трансгрессии, затухания тектонических движений и пенеппенизации области сноса. Состав отложений анангской и вышележащих свит также определялся осадочной дифференциацией терригенного и вулканогенно-терригенного материала с некоторым возрастанием роли карбоната накопления. В илигирское время дифференциация составов терригенных пород продолжилась, усилилось и карбоната накопление.

В работе (Немеров и др., 2010) на основе данных о том, что метапелиты бужуйтинской/жемкуканской свиты Бодайбинской зоны обладают аномально высоким содержанием Ba, Sr и Ti, высказано предположение о присутствии в них пеплового вулканогенного материала среднего состава. Литофильная геохимическая специализация метапелитов названного уровня сменяется выше по разрезу (хомолхинско-аунакитский уровень) халькосидерофильной (Немеров, 1989; Неймарк и др., 1991; Немеров и др., 2010; и др.). Считается, что это связано с влиянием островодужного вулканизма и подводными эксгальциями, имевшими место на фоне процессов спрединга в задуговом бассейне.

Отмечено также, что относительно повышенные величины коэффициентов корреляции органических элементов в метапелитах и метакарбонатных породах баллаганахской серии дают основание считать биопродуктивность палеобассейна этого этапа средней, а обстановки фоссилизации органического вещества неблагоприятными (Немеров, Станевич, 2001; Немеров и др., 2010).

По данным, приведенным в публикации (Чугаев и др., 2018), содержание SiO_2 в породах харлухтахской, хайвергинской, бугарихтинской, жемкуканской, баракунской и жербинской свит внешней зоны БПП, варьирует от 57 до 89 мас. %. При этом параметр $\text{SiO}_{2\text{среднее}}$ относительно неизменен (~70 мас. %). Для мариинской и никольской свит, где доля карбонатных пород заметно выше, содержание SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O и K_2O снижается, а концентрация CaO возрастает. Близкие тренды наблюдаются и в метаосадочных породах Бодайбинской зоны. Сравнение валового химического состава терригенных пород различных структурно-фациальных зон позволяет

видеть различие между породами баллаганахской серии по такому параметру, как $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$. В Патомской зоне песчаники и глинистые сланцы названного уровня обладают значениями $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \sim 1$, а в Бодайбинской зоне их метаморфизованные разности характеризуются величинами $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \leq 0.3$. Свойственные метатерригенным породам баллаганахской серии значения $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ (–19.9...–12.7) и t_{NdDM} (3.1–2.2 млрд лет) дают основание считать, что их протолиты образованы продуктами разрушения раннедокембрийской континентальной коры Сибирского кратона. В отложениях хомолхинского уровня и выше установлено резкое уменьшение параметра $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ (–8.3...–2.0), что предполагает поступление в область седиментации продуктов размыва не только пород цоколя Сибирского кратона, но и вещества ювенильной неопротерозойской коры, источником которого являлся, вероятно, Байкало-Муйский пояс (Чугаев и др., 2017, 2018).

В работе (Будяк и др., 2019) заметно (в 3–5 раз) повышенные величины $(\text{Mn} \times \text{Zn} \times \text{Pb})/\text{Ti}$ в породах хомолхинской свиты по сравнению с подстилающими образованиями рассматриваются как обусловленные накоплением исходных осадков при воздействии подводных эксгальций приспредиговой зоны задугового бассейна. Предполагается, что влияние на процессы накопления отложений Бодайбинской и других зон могли оказывать вулканические извержения в пределах Байкало-Муйской зоны.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Для реконструкции особенностей формирования протолитов метапелитов верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны БПП нами использовано ~170 валовых химических анализов метапелитов, выполненных методом “мокрой химии” в ЦЛ Северо-Западного ПГО (г. Красное Село) в 1977–1981 гг. Из разрезов баллаганахской серии (харлухтахская, хайвергинская, бугарихтинская и бодайбокская свиты) в зоне эпидот-амфиболитовой фации для изучения отобраны образцы кианит-гранат-слюдяных, гранат-двуслюдяных сланцев и гнейсов, в дальнетагинской серии (бужуйтинская, угаханская и хомолхинская свиты), зонально метаморфизованной от зеленосланцевой до амфиболитовой фации, они включали разнообразные гранат-двуслюдяные, двуслюдяные и хлорит-мусковитовые филлитовидные углеродистые, иногда карбонатистые сланцы и метаалевролиты. Метапелиты жуинского (имнянская, аунакитская, вачская свиты) и юдомского (анангская, догалдинская и илигирская свиты) уровней, отобраные для анализа, представлены слюдисто-кварцевыми и известково-кварцево-слюдистыми, часто углеродистыми сланцами и метаалевролитами, в зоне

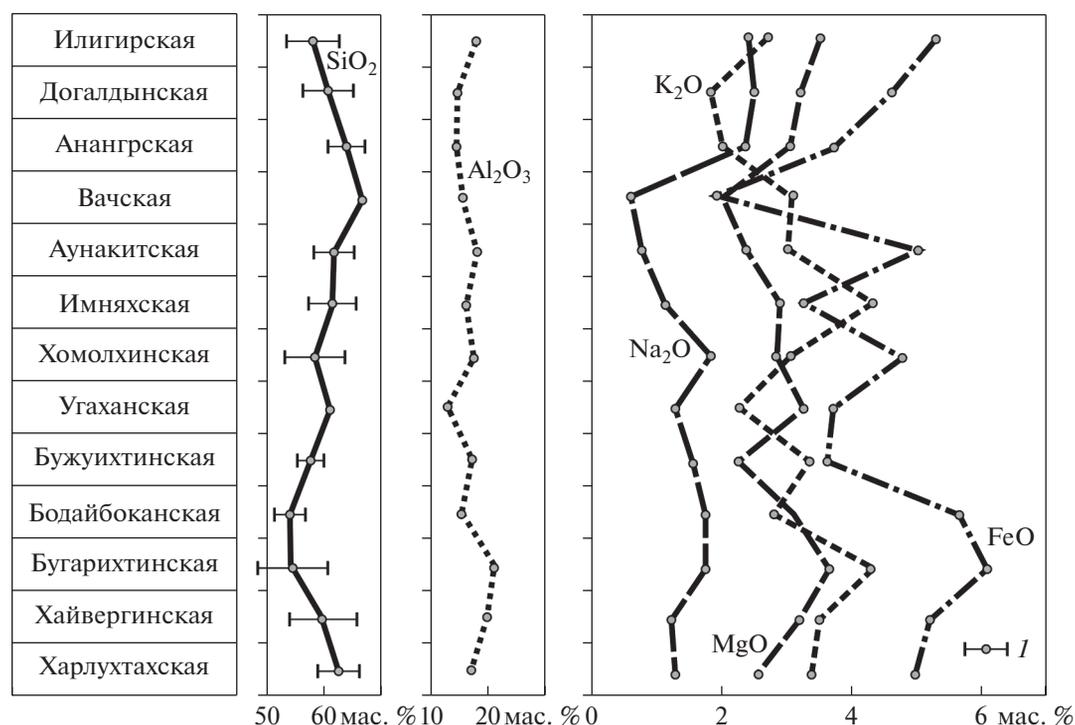


Рис. 3. Вариации среднего содержания ряда породообразующих оксидов в метапелитах верхнерифейско-вендского разреза Бодайбинской зоны. \bar{x} – среднее арифметическое и величина (\pm) стандартного отклонения.

повышенного метаморфизма содержащими гранат, ставролит и кианит. Образцы метапелитов харлухтахской, хайвергинской, бугарихтинской свит отобраны В.Н. Подковыровым в 1976–1980 гг. в разрезах правого и левого берега р. Витим выше устья р. Мама, а вышележащих отложений – в нижнем течении р. Мамакан, в бассейнах притоков р. Витим – рр. Б. Якорь, Тахтыга и Кайра и в районе г. Бодайбо по рр. Бодайбо, Бисяга и Бодайбоккан.

Перед обработкой данных вся выборка была подвергнута некоторой селекции – из нее удалены составы с содержанием оксида кремния более 69 мас. %. Это позволяет считать, что полученные нами выводы в основном относятся к метапелитам – метаморфизованным глинистым и алевроглинистым породам. Среднее содержание породообразующих оксидов, а также пределы их вариаций для каждого литостратиграфического подразделения (свиты) исследованного нами разреза приведено в табл. 1.

Среднее содержание SiO₂ в образцах из нашей выборки составляет 59.00 ± 5.84 мас. %. Минимальная средняя величина SiO₂ в метапелитах наблюдается на бугарихтинском (54.39 ± 6.86 мас. %) и бодайбокканском (54.23 ± 2.58 мас. %) уровнях исследованного разреза, максимальная (67.21 ± 1.39 мас. %) – в метапелитах вачской свиты (рис. 3). Среднее содержание TiO₂ в образцах всей

выборки равно 1.03 ± 0.27 мас. % (минимум – 0.42, максимум – 1.96 мас. %). Минимальное содержание Al₂O₃ во всей выборке составляет 12.40 мас. %, максимальное достигает 31.15 мас. %. В интервале от харлухтахской свиты к бугарихтинской наблюдается некоторый рост значений Al₂O₃ среднее. Выше, вплоть до угаханской свиты величина Al₂O₃ среднее несколько снижается, потом, в интервале от хомолхинской свиты до аунакитской, она примерно постоянна, а далее опять можно видеть некоторое ее снижение и рост до величин, примерно характерных хайвергинскому, бугарихтинскому и аунакитскому уровням.

Среднее содержание трех- и двухвалентного железа составляет соответственно 1.79 ± 1.44 мас. % и 4.80 ± 1.99 мас. %. Максимальное среднее содержание FeO характерно для метапелитов бугарихтинского уровня (6.10 ± 2.13 мас. %), минимальное – для метапелитов вачской свиты (1.94 ± 1.47 мас. %). Содержание MgO в метапелитах исследованной выборки варьирует от 0.47 мас. % до 7.09 мас. %. Повышенные средние содержания MgO наблюдаются в метапелитах бугарихтинской (3.68 ± 1.24 мас. %), угаханской (3.29 ± 0.05 мас. %) и илигирской (3.49 ± 0.96 мас. %) свит. Метапелиты бужуихтинского и вачского уровней разреза характеризуются минимальными средними величинами MgO (соответственно 2.23 ± 0.57 и 1.99 ± 0.19 мас. %). Для CaO характерен еще больший

Таблица 1. Среднее арифметическое, минимальное и максимальное содержание (мас. %) основных породообразующих оксидов и величины ряда индикаторных модулей, индексов и отношений в метапелитах верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны Байкало- Патомского пояса

| Компоненты | Свита | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|
| | Харлухта- ская | Хайвергин- ская | Бугарих- тинская | Бодайбо- канская | Бужуих- тинская | Угаханская | Хомол- хинская |
| SiO ₂ | <u>62.56 ± 3.77</u> 56.01–68.29 | <u>59.11 ± 6.34</u> 47.78–68.39 | <u>54.39 ± 6.86</u> 38.90–66.05 | <u>54.23 ± 2.58</u> 51.70–58.47 | <u>57.62 ± 2.34</u> 53.94–62.46 | 61.34 | <u>58.79 ± 5.19</u> 44.49–66.84 |
| TiO ₂ | <u>0.88 ± 0.27</u> 0.61–1.30 | <u>0.89 ± 0.22</u> 0.47–1.28 | <u>1.03 ± 0.27</u> 0.56–1.59 | <u>0.79 ± 0.19</u> 0.46–0.94 | <u>0.81 ± 0.12</u> 0.60–1.00 | 1.08 | <u>1.09 ± 0.23</u> 0.73–1.59 |
| Al ₂ O ₃ | <u>17.75 ± 2.99</u> 13.17–21.98 | <u>20.08 ± 5.17</u> 13.07–31.15 | <u>21.46 ± 3.71</u> 15.26–30.92 | <u>15.82 ± 1.39</u> 13.57–17.15 | <u>17.47 ± 1.55</u> 14.37–20.10 | 12.75 | <u>18.05 ± 1.94</u> 15.39–22.96 |
| Fe ₂ O ₃ | <u>0.82 ± 0.70</u> 0.03–1.99 | <u>1.56 ± 0.48</u> 0.89–2.80 | <u>1.65 ± 0.99</u> 0.31–4.18 | <u>0.21 ± 0.29</u> 0.02–0.70 | <u>0.79 ± 1.09</u> 0.02–3.15 | 1.84 | <u>2.32 ± 1.83</u> 0.26–8.38 |
| FeO | <u>4.98 ± 1.93</u> 3.63–9.45 | <u>5.16 ± 1.17</u> 2.97–7.82 | <u>6.10 ± 2.13</u> 3.06–10.54 | <u>5.57 ± 1.37</u> 3.83–7.32 | <u>3.59 ± 2.23</u> 0.17–6.76 | 3.67 | <u>4.73 ± 1.80</u> 0.43–9.20 |
| MnO | <u>0.12 ± 0.12</u> 0.05–0.40 | <u>0.14 ± 0.06</u> 0.03–0.32 | <u>0.18 ± 0.18</u> 0.01–1.00 | <u>0.06 ± 0.03</u> 0.03–0.11 | <u>0.06 ± 0.03</u> 0.01–0.10 | 0.11 | <u>0.12 ± 0.07</u> 0.04–0.30 |
| MgO | <u>2.56 ± 0.70</u> 1.44–3.87 | <u>3.21 ± 0.98</u> 1.60–4.59 | <u>3.68 ± 1.24</u> 0.65–7.09 | <u>3.10 ± 1.15</u> 1.97–4.77 | <u>2.23 ± 0.57</u> 1.00–3.12 | 3.29 | <u>2.91 ± 0.87</u> 0.47–4.47 |
| CaO | <u>1.63 ± 2.07</u> 0.49–6.43 | <u>2.19 ± 2.04</u> 0.34–8.73 | <u>1.90 ± 0.93</u> 0.56–3.82 | <u>4.15 ± 1.16</u> 2.52–5.65 | <u>2.46 ± 1.01</u> 1.26–4.30 | 3.63 | <u>0.84 ± 0.69</u> 0.09–3.18 |
| Na ₂ O | <u>1.30 ± 0.31</u> 0.87–1.78 | <u>1.19 ± 0.97</u> 0.27–4.80 | <u>1.78 ± 0.72</u> 0.87–3.52 | <u>1.77 ± 0.40</u> 1.28–2.15 | <u>1.60 ± 0.70</u> 0.74–2.68 | 1.26 | <u>1.88 ± 0.56</u> 1.20–3.69 |
| K ₂ O | <u>3.37 ± 1.43</u> 0.30–4.68 | <u>3.47 ± 1.46</u> 0.34–6.81 | <u>4.33 ± 1.54</u> 0.59–7.75 | <u>2.78 ± 0.32</u> 2.37–3.16 | <u>3.38 ± 0.51</u> 2.92–4.31 | 2.30 | <u>3.06 ± 0.56</u> 1.58–4.25 |
| P ₂ O ₅ | <u>0.06 ± 0.03</u> 0.02–0.11 | <u>0.16 ± 0.24</u> 0.00–1.12 | <u>0.15 ± 0.06</u> 0.04–0.28 | <u>0.05 ± 0.04</u> 0.01–0.11 | <u>0.32 ± 0.66</u> 0.01–2.12 | 0.24 | <u>0.11 ± 0.05</u> 0.02–0.32 |
| ппп | <u>3.60 ± 1.28</u> 1.80–5.89 | <u>2.70 ± 0.73</u> 1.12–4.00 | <u>2.93 ± 0.97</u> 1.38–4.97 | <u>9.26 ± 0.96</u> 8.11–10.63 | <u>8.01 ± 1.46</u> 5.77–9.52 | 7.35 | <u>5.17 ± 1.28</u> 3.22–8.91 |
| Сумма | <u>100.08 ± 0.42</u> 99.50–100.73 | <u>100.17 ± 0.64</u> 99.23–101.73 | <u>99.98 ± 0.83</u> 99.02–102.48 | <u>99.15 ± 0.81</u> 98.05–100.29 | <u>99.58 ± 0.65</u> 98.88–100.65 | 99.70 | <u>99.41 ± 1.86</u> 92.02–101.62 |
| n | 8 | 21 | 33 | 5 | 10 | 2 | 30 |
| ГМ | <u>0.40 ± 0.07</u> 0.29–0.49 | <u>0.49 ± 0.16</u> 0.27–0.81 | <u>0.58 ± 0.18</u> 0.34–1.07 | <u>0.41 ± 0.06</u> 0.32–0.45 | <u>0.39 ± 0.05</u> 0.31–0.47 | 0.32 | <u>0.46 ± 0.11</u> 0.34–0.81 |
| СИА | <u>67 ± 10</u> 48–78 | <u>67 ± 11</u> 43–84 | <u>66 ± 6</u> 58–77 | <u>54 ± 4</u> 50–61 | <u>62 ± 5</u> 55–69 | 53 | <u>70 ± 4</u> 57–75 |
| СИА _{коррект} | <u>71 ± 5</u> 64–79 | <u>73 ± 8</u> 54–84 | <u>68 ± 6</u> 59–77 | <u>64 ± 2</u> 63–67 | <u>67 ± 5</u> 59–73 | 66 | <u>70 ± 3</u> 62–75 |
| ICV | <u>0.95 ± 0.31</u> 0.63–1.46 | <u>0.96 ± 0.27</u> 0.55–1.67 | <u>1.00 ± 0.15</u> 0.67–1.39 | <u>1.21 ± 0.13</u> 1.00–1.36 | <u>0.88 ± 0.18</u> 0.62–1.19 | 1.38 | <u>0.97 ± 0.11</u> 0.77–1.14 |
| EF _p | <u>0.33 ± 0.22</u> 0.13–0.78 | <u>0.52 ± 0.26</u> 0.05–1.05 | <u>0.74 ± 0.29</u> 0.22–1.23 | <u>0.30 ± 0.26</u> 0.06–0.73 | <u>0.35 ± 0.47</u> 0.05–1.48 | 1.90 | <u>0.60 ± 0.29</u> 0.12–1.76 |
| K ₂ O/Al ₂ O ₃ | <u>0.19 ± 0.08</u> 0.02–0.25 | <u>0.17 ± 0.06</u> 0.02–0.27 | <u>0.20 ± 0.07</u> 0.03–0.45 | <u>0.18 ± 0.04</u> 0.14–0.23 | <u>0.19 ± 0.02</u> 0.16–0.23 | 0.18 | <u>0.17 ± 0.03</u> 0.10–0.22 |
| Модуль Страхова | <u>9 ± 2</u> 6–11 | <u>10 ± 4</u> 7–20 | <u>10 ± 2</u> 7–15 | <u>10 ± 2</u> 8–13 | <u>7 ± 3</u> 4–12 | 6 | <u>8 ± 2</u> 5–12 |
| Модуль Бострема | <u>0.68 ± 0.08</u> 0.54–0.77 | <u>0.67 ± 0.05</u> 0.52–0.75 | <u>0.66 ± 0.05</u> 0.57–0.75 | <u>0.65 ± 0.03</u> 0.61–0.68 | <u>0.74 ± 0.08</u> 0.62–0.85 | 0.62 | <u>0.64 ± 0.05</u> 0.58–0.73 |

Таблица 1. Окончание

| Компоненты | Свита | | | | | |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|
| | Имняхская | Аунакитская | Вачская | Анангрская | Догалдынская | Илигирская |
| SiO ₂ | $\frac{61.61 \pm 3.98}{53.75-67.58}$ | $\frac{61.86 \pm 3.76}{53.87-67.10}$ | 67.21 | $\frac{64.45 \pm 3.40}{59.62-69.28}$ | $\frac{60.91 \pm 4.15}{50.03-66.11}$ | $\frac{58.55 \pm 4.29}{54.39-65.83}$ |
| TiO ₂ | $\frac{1.07 \pm 0.26}{0.56-1.58}$ | $\frac{1.29 \pm 0.24}{0.94-1.82}$ | 1.03 | $\frac{1.07 \pm 0.22}{0.74-1.42}$ | $\frac{1.20 \pm 0.32}{0.56-1.96}$ | $\frac{0.96 \pm 0.27}{0.42-1.15}$ |
| Al ₂ O ₃ | $\frac{16.62 \pm 1.78}{13.29-18.78}$ | $\frac{18.77 \pm 2.61}{15.54-23.54}$ | 15.82 | $\frac{14.91 \pm 1.77}{12.72-17.40}$ | $\frac{15.08 \pm 3.14}{12.43-22.50}$ | $\frac{18.47 \pm 1.91}{15.77-20.64}$ |
| Fe ₂ O ₃ | $\frac{2.87 \pm 1.19}{0.95-4.63}$ | $\frac{2.06 \pm 0.97}{0.33-3.24}$ | 2.35 | $\frac{1.04 \pm 0.65}{0.19-2.28}$ | $\frac{2.11 \pm 2.60}{0.02-10.80}$ | $\frac{1.53 \pm 0.63}{0.92-2.35}$ |
| FeO | $\frac{3.22 \pm 2.28}{1.00-8.35}$ | $\frac{4.98 \pm 1.16}{2.32-6.54}$ | 1.94 | $\frac{3.73 \pm 1.90}{0.40-5.32}$ | $\frac{4.55 \pm 1.43}{0.45-6.11}$ | $\frac{5.24 \pm 2.24}{0.72-6.61}$ |
| MnO | $\frac{0.08 \pm 0.05}{0.02-0.19}$ | $\frac{0.12 \pm 0.04}{0.04-0.16}$ | 0.11 | $\frac{0.08 \pm 0.03}{0.03-0.12}$ | $\frac{0.11 \pm 0.04}{0.06-0.19}$ | $\frac{0.09 \pm 0.04}{0.01-0.12}$ |
| MgO | $\frac{2.87 \pm 1.37}{0.96-4.95}$ | $\frac{2.38 \pm 0.77}{1.53-4.22}$ | 1.99 | $\frac{3.07 \pm 0.78}{1.37-3.63}$ | $\frac{3.22 \pm 0.93}{0.48-4.38}$ | $\frac{3.49 \pm 0.96}{1.65-4.28}$ |
| CaO | $\frac{1.84 \pm 1.65}{0.05-4.96}$ | $\frac{0.53 \pm 0.75}{0.05-2.48}$ | 0.16 | $\frac{2.41 \pm 1.12}{0.87-4.26}$ | $\frac{2.48 \pm 1.19}{0.38-3.89}$ | $\frac{0.82 \pm 0.39}{0.50-1.42}$ |
| Na ₂ O | $\frac{1.10 \pm 0.39}{0.52-1.63}$ | $\frac{0.74 \pm 0.36}{0.39-1.80}$ | 0.66 | $\frac{2.39 \pm 0.83}{1.20-3.80}$ | $\frac{2.47 \pm 0.66}{1.25-4.00}$ | $\frac{2.45 \pm 2.04}{0.19-6.30}$ |
| K ₂ O | $\frac{4.36 \pm 0.93}{3.12-6.00}$ | $\frac{3.01 \pm 0.77}{1.69-5.00}$ | 3.04 | $\frac{1.99 \pm 0.66}{0.99-3.32}$ | $\frac{1.79 \pm 0.86}{0.49-3.75}$ | $\frac{2.72 \pm 1.14}{0.77-3.84}$ |
| P ₂ O ₅ | $\frac{0.10 \pm 0.04}{0.04-0.16}$ | $\frac{0.10 \pm 0.08}{0.01-0.23}$ | 0.09 | $\frac{0.14 \pm 0.06}{0.07-0.22}$ | $\frac{0.19 \pm 0.08}{0.05-0.37}$ | $\frac{0.12 \pm 0.05}{0.04-0.19}$ |
| ппп | $\frac{3.98 \pm 1.23}{1.66-6.32}$ | $\frac{3.85 \pm 1.08}{1.75-5.30}$ | 4.50 | $\frac{3.84 \pm 1.36}{1.44-5.97}$ | $\frac{5.82 \pm 1.14}{4.51-8.23}$ | $\frac{4.94 \pm 0.77}{4.02-5.68}$ |
| Сумма | $\frac{99.86 \pm 0.32}{99.56-100.65}$ | $\frac{99.76 \pm 0.43}{98.85-100.34}$ | 99.12 | $\frac{99.35 \pm 1.51}{95.73-100.21}$ | $\frac{100.08 \pm 1.47}{98.91-105.04}$ | $\frac{99.37 \pm 0.09}{99.26-99.49}$ |
| n | 14 | 13 | 3 | 8 | 15 | 6 |
| ГМ | $\frac{0.39 \pm 0.08}{0.25-0.58}$ | $\frac{0.44 \pm 0.08}{0.30-0.57}$ | 0.32 | $\frac{0.33 \pm 0.05}{0.28-0.44}$ | $\frac{0.39 \pm 0.11}{0.28-0.67}$ | $\frac{0.46 \pm 0.10}{0.27-0.55}$ |
| СIA | $\frac{64 \pm 10}{50-79}$ | $\frac{78 \pm 7}{60-88}$ | 77 | $\frac{59 \pm 8}{49-71}$ | $\frac{59 \pm 9}{49-76}$ | $\frac{69 \pm 8}{54-79}$ |
| СIA _{коррект} | $\frac{68 \pm 6}{59-79}$ | $\frac{78 \pm 6}{64-88}$ | 77 | $\frac{61 \pm 8}{49-71}$ | $\frac{61 \pm 7}{51-76}$ | $\frac{69 \pm 9}{54-81}$ |
| ICV | $\frac{1.07 \pm 0.20}{0.76-1.45}$ | $\frac{0.84 \pm 0.12}{0.63-1.04}$ | 0.73 | $\frac{1.11 \pm 0.28}{0.61-1.46}$ | $\frac{1.25 \pm 0.18}{0.91-1.45}$ | $\frac{0.96 \pm 0.12}{0.76-1.08}$ |
| EF _P | $\frac{0.60 \pm 0.26}{0.22-1.06}$ | $\frac{0.53 \pm 0.40}{0.04-1.06}$ | 0.62 | $\frac{0.99 \pm 0.52}{0.44-1.77}$ | $\frac{1.36 \pm 0.64}{0.39-2.87}$ | $\frac{0.64 \pm 0.25}{0.26-1.00}$ |
| K ₂ O/Al ₂ O ₃ | $\frac{0.26 \pm 0.06}{0.19-0.39}$ | $\frac{0.16 \pm 0.04}{0.07-0.23}$ | 0.19 | $\frac{0.13 \pm 0.04}{0.07-0.21}$ | $\frac{0.11 \pm 0.03}{0.03-0.17}$ | $\frac{0.14 \pm 0.05}{0.05-0.19}$ |
| Модуль Страхова | $\frac{8 \pm 4}{2-18}$ | $\frac{7 \pm 2}{4-10}$ | 5 | $\frac{6 \pm 3}{2-10}$ | $\frac{7 \pm 2}{3-12}$ | $\frac{9 \pm 2}{5-11}$ |
| Модуль Бострема | $\frac{0.67 \pm 0.08}{0.54-0.81}$ | $\frac{0.65 \pm 0.05}{0.57-0.77}$ | 0.72 | $\frac{0.69 \pm 0.10}{0.58-0.87}$ | $\frac{0.61 \pm 0.04}{0.50-0.69}$ | $\frac{0.67 \pm 0.10}{0.60-0.87}$ |

Примечание. В числителе – среднее арифметическое и стандартное отклонение, в знаменателе – минимальное и максимальное значение. n – число проанализированных образцов.

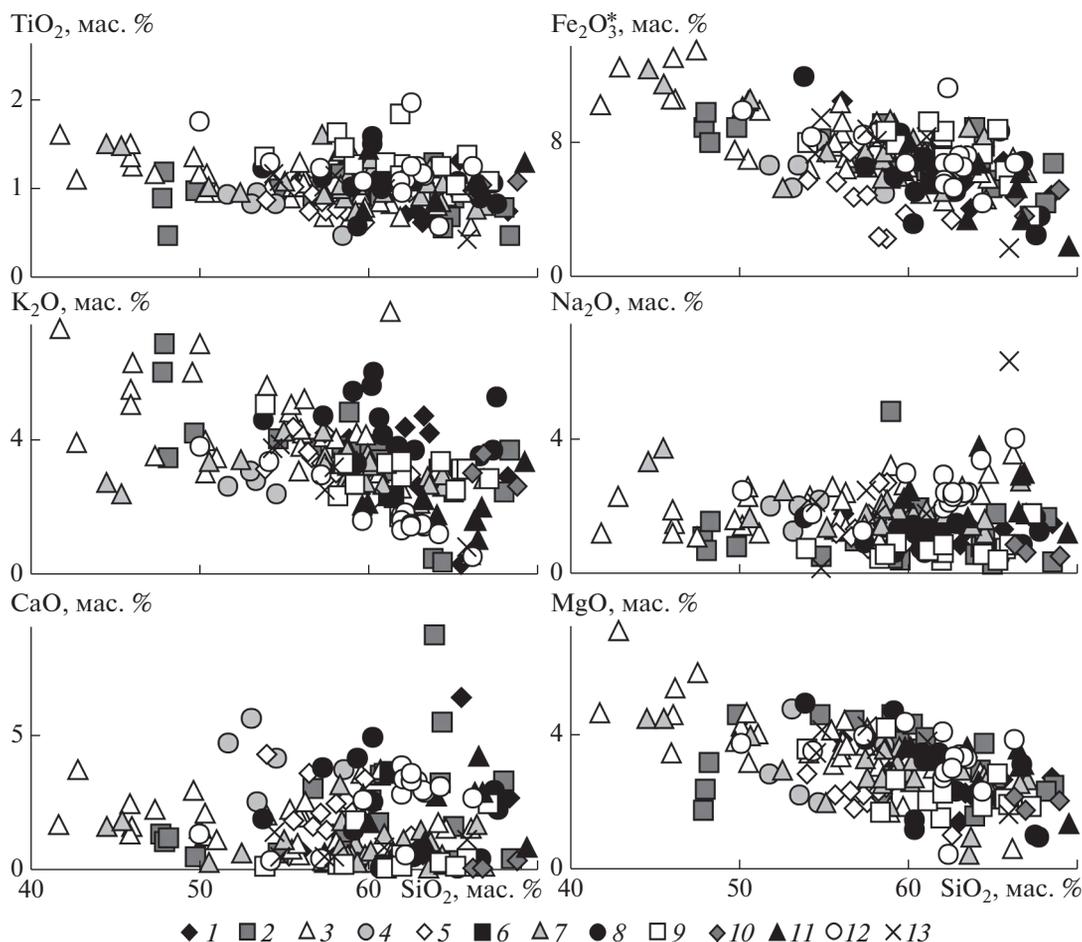


Рис. 4. Соотношение между содержанием в метапелитах верхнерифейско-вендского разреза Бодайбинской зоны оксида кремния и ряда других породообразующих оксидов. Свиты: 1 – харлухтахская; 2 – хайвергинская; 3 – бугарихтинская; 4 – бодайбокская; 5 – бужуихтинская; 6 – угаханская; 7 – хомолхинская; 8 – имняхская; 9 – аунакитская; 10 – вачская; 11 – анангрская; 12 – догалдынская; 13 – илигирская.

разброс минимальных и максимальных значений во всей выборке 0.05–8.73 мас. % при среднем содержании для выборки в целом 1.75 ± 1.46 мас. %.

Минимальное содержание Na_2O составляет 0.19 мас. % и присуще метапелитам вачской свиты, максимальное достигает 6.30 мас. % (метапелиты догалдынской свиты); среднее содержание данного оксида для всей выборки равно 1.63 ± 0.86 мас. %. Среднее содержание K_2O и P_2O_5 во всей выборке равно соответственно 3.32 ± 1.31 и 0.14 ± 0.19 мас. %. Заметно повышенное среднее содержание K_2O характерно для метапелитов бугарихтинской (4.33 ± 1.54 мас. %) и имняховой (4.36 ± 0.93 мас. %) свит, тогда как ощутимо пониженное свойственно метапелитам угаханского (2.30 ± 0.03 мас. %), анангрского (1.99 ± 0.66 мас. %) и догалдынского (1.79 ± 0.86 мас. %) уровней разреза.

Между содержанием SiO_2 и TiO_2 во всей выборке корреляция слабая отрицательная ($r = -0.28$). Оксиды кремния и суммарного железа обладают выра-

женной отрицательной корреляцией ($r = -0.63$). Это же свойственно SiO_2 и K_2O ($r = -0.53$) и оксидам кремния и магния ($r_{\text{SiO}_2-\text{MgO}} = -0.57$). Напротив, между содержанием SiO_2 и Na_2O , а также SiO_2 и CaO в исследованной нами выборке корреляции нет (рис. 4).

Средняя величина отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ в метапелитах в интервале от харлухтахской до вачской свит варьирует от 0.21 до 0.60 (рис. 5а). В метапелитах анангрской, догалдынской и илигирской свит параметр $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}_{\text{среднее}}$ заметно выше и составляет соответственно 0.98, 1.19 и 0.85. С учетом погрешностей можно видеть, что метапелиты харлухтахской, имняховой и аунакитской свит статистически отличны по данному параметру от пород догалдынской и илигирской свит, но, например, метапелиты хайвергинской, бугарихтинской, хомолхинской и трех верхних свит рассматриваемого нами разреза можно считать достаточно сопоставимыми.

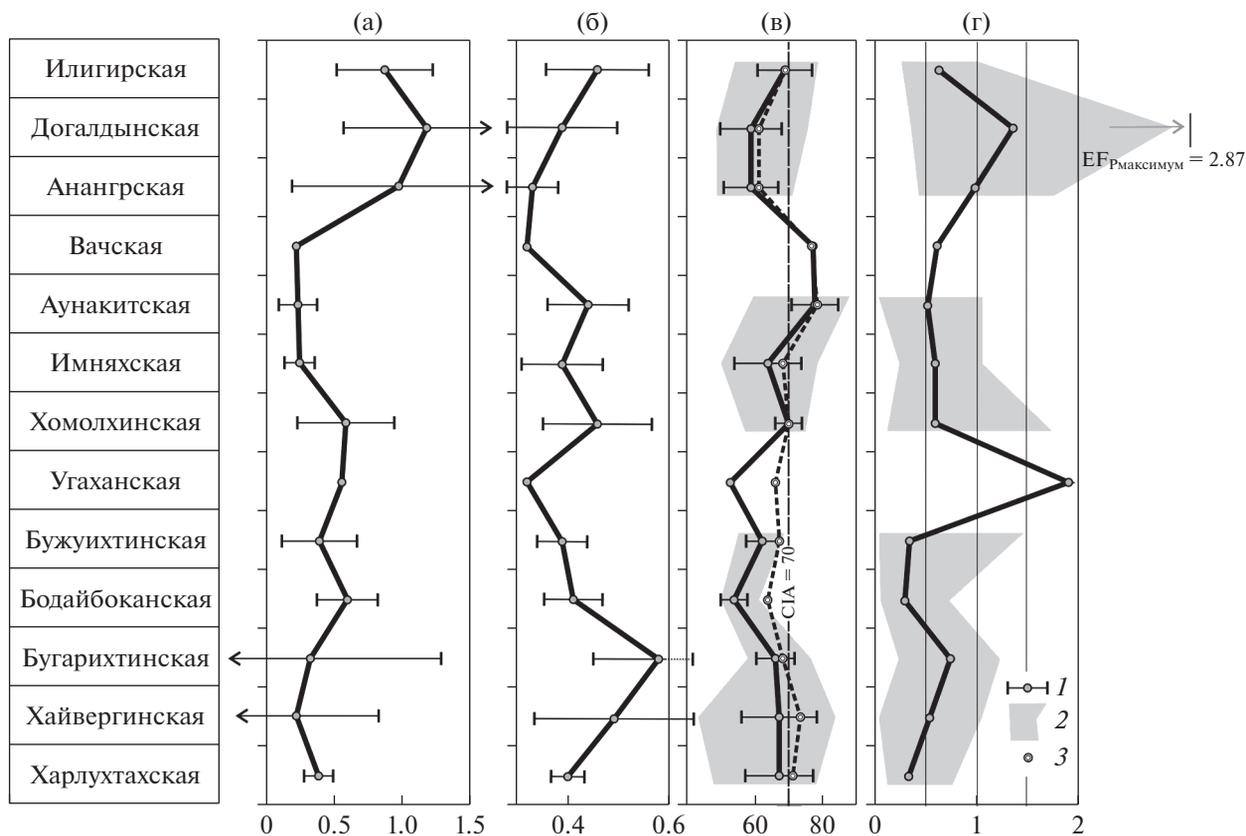


Рис. 5. Вариации снизу вверх по исследованному разрезу средней величины $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (а), а также значений ГМ (б), CIA (в) и EF_p (г) в метапелитах верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны БПП. 1 – среднее арифметическое и величина (\pm) стандартного отклонения; 2 – разброс минимального и максимального значений; 3 – средняя величина CIA , скорректированная по методу (McLennan, 1993; Lou et al., 2021).

ОБСУЖДЕНИЕ ФАКТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Прежде чем обратиться к реконструкции особенностей формирования протолитов метапелитов верхнего рифея и венда Бодайбинской структурно-фациальной зоны БПП необходимо получить ответы на два важных вопроса: 1) были ли рассматриваемые нами породы подвержены калиевому метасоматозу, что характерно для многих докембрийских осадочных последовательностей (Fedо et al., 1995; Tosca et al., 2010; и др.)? 2) каково в них соотношение петрогенного (т.е. прошедшего всего один цикл седиментации и в связи с этим в существенной мере сохранившего большинство характеристик процессов своего формирования) и литогенного (испытывавшего более одного цикла седиментации и утратившего многие исходные “сигналы”) компонентов?

Ответ на первый вопрос дает распределение фигуративных точек метапелитов на диаграмме $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 6). Практически все точки расположены здесь как вне области значений $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, указывающих, в соответствии с представлениями (Volnar et al., 2005), на воздействие на породы К-метасоматоза, так и характе-

ризуются величинами $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, не типичными для пород, испытавших влияние процессов окремнения.

Ответ на второй вопрос, имея в распоряжении только данные о содержании в метапелитах основных породообразующих оксидов, можно получить с помощью подхода, предложенного в публикациях (Юдович, Кетрис, 2000, 2010 и др.). В соответствии с ним, если для той или иной выборки между модулями ТМ⁵ и ЖМ имеет место положительная корреляция, а между модулями НКМ и ГМ она отрицательная, то указанная выборка представлена породами петрогенными, и

⁵ Здесь и далее: ТМ – титановый модуль $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ЖМ – железный модуль $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MnO})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$, НКМ – модуль нормированной щелочности $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$, ГМ – гидролизатный модуль $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MnO})/\text{SiO}_2$, ФМ – фемический модуль $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO})/\text{SiO}_2$, ЩМ – щелочной модуль $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, НМ – натриевый модуль $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, КМ – калиевый модуль $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Юдович, Кетрис, 2000).

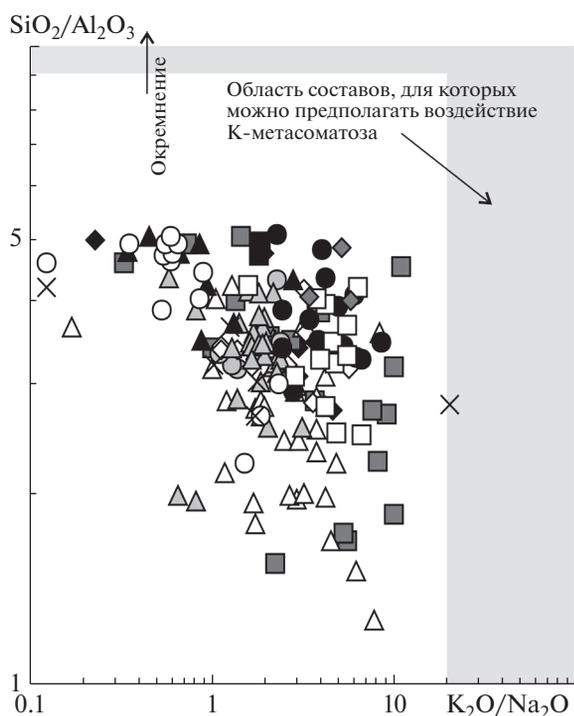


Рис. 6. Распределения фигуративных точек метapelитов верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны на диаграмме $K_2O/Na_2O-SiO_2/Al_2O_3$. Условные обозначения см. рис. 4.

наоборот. В нашем случае для всей выборки характерна слабая положительная корреляция (0.30) между ТМ и ЖМ и слабая отрицательная (-0.21) между НКМ и ГМ, что предполагает доминирование в составе метapelитов исследуемого разреза петрогенного материала. На это же указывает корреляция между названными парами модулей для метapelитов хайвергинской, бугарихтинской, бужуихтинской, хомолхинской, аунакитской и догалдынской свит (в данном случае корреляция модулей рассчитана для свит, охарактеризованных не менее чем 6 анализами химического состава метapelитов). Метapelиты харлуктахской, имняхской и анангрской свит сложены в основном литогенным материалом.

На классификационной диаграмме $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3-(Fe_2O_3^* + MgO)/SiO_2$ (диаграмма НКМ-ФМ) (Юдович, Кетрис, 2000) подавляющее большинство фигуративных точек метapelитов локализовано в полях I (преимущественно каолинитовые глины), II (преимущественно смектитовые с примесью каолинита и иллита глины) и V (хлорит-смектит-иллитовые глины) (рис. 7а). В других полях данной диаграммы можно видеть относительно небольшое количество точек.

На классификационной диаграмме $\log(SiO_2/Al_2O_3)-\log(Fe_2O_3^*/K_2O)$ (Herron, 1988) по-

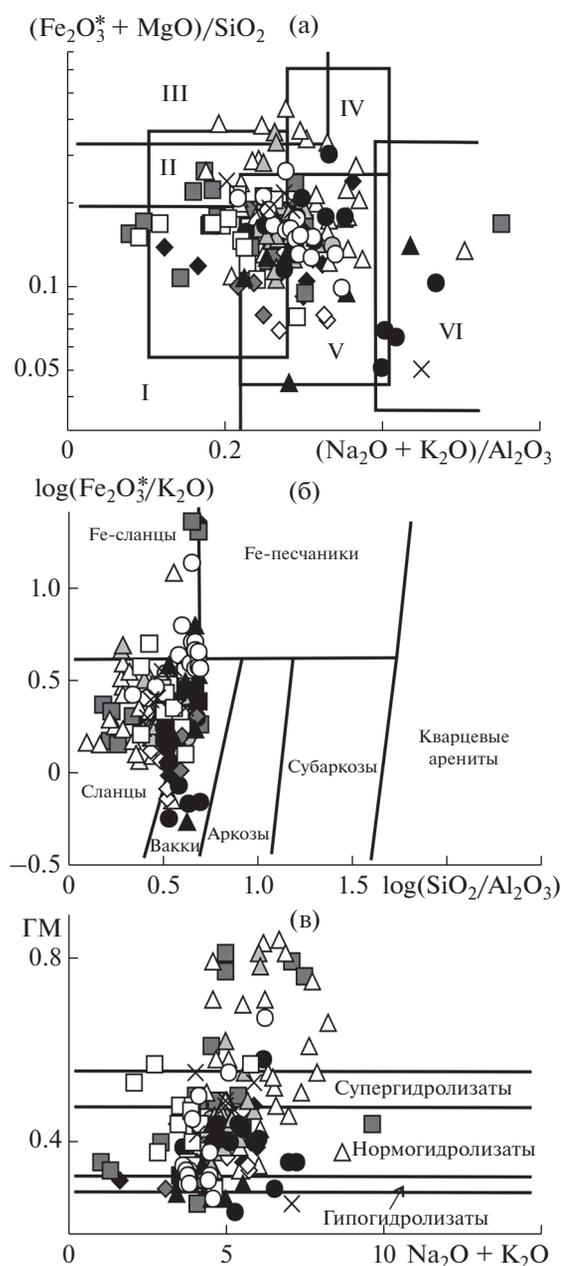


Рис. 7. Распределение фигуративных точек метapelитов Бодайбинской зоны на диаграммах $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3-(Fe_2O_3^* + MgO)/SiO_2$ (а), $\log(SiO_2/Al_2O_3)-\log(Fe_2O_3^*/K_2O)$ (б) и $(Na_2O + K_2O)-GM$ (в). Условные обозначения см. рис. 4. (а): Поля состава глинистых пород: I – преимущественно каолинитовых; II – преимущественно смектитовых с примесью каолинита и иллита; III – преимущественно хлоритовых с примесью Fe-иллита; IV – хлорит-иллитовых; V – хлорит-смектит-иллитовых; VI – иллитовых со значительной примесью дисперсных полевых шпатов.

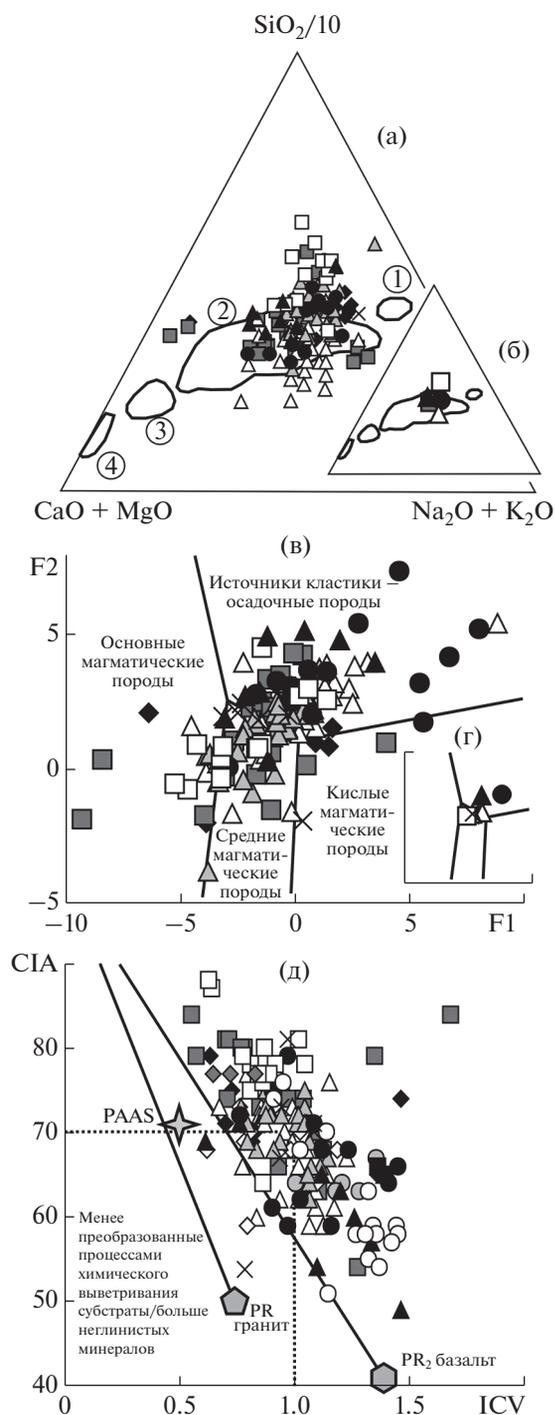


Рис. 8. Положение индивидуальных и средних (на врезках) для свит точек состава метапелитов верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны на диаграммах $(\text{CaO} + \text{MgO})\text{--SiO}_2/10\text{--}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (а, б), F1--F2 (в, г) и ICV--CIA (д). Условные обозначения см. рис. 4. (а): Цифры в кружках – поля состава, все по (Bavinton, 1981): 1 – гранитов; 2 – осадочных пород; 3 – базальтов; 4 – ультраосновных пород.

давяющее число точек состава метапелитов расположено в полях сланцев и вакк; некоторая часть их присутствует также в поле Fe-сланцев (рис. 7б).

По соотношению ГМ и $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ значительная часть метапелитов принадлежит нормогидролизатам в понимании авторов публикации (Юдович, Кетрис, 2000). Существенная часть фигуративных точек их на диаграмме $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})\text{--ГМ}$ локализована также в полях гипо- и супергидролизатов (рис. 7в); при этом многие точки состава метапелитов хайвергинской и бугарихтинской, а также несколько точек метапелитов хомолхинской свиты расположены в области с величинами $\text{ГМ} > 0.6$, т.е. могут рассматриваться как содержащие в своем составе продукты гидролиза.

Все сказанное позволяет использовать обычный арсенал приемов и подходов к реконструкции условий формирования протолитов метапелитов (Юдович, Кетрис, 2000; Интерпретация..., 2001; Маслов, 2005).

Источники тонкой алюмосиликокластики. Реконструкции состава пород-источников тонкой алюмосиликокластики по валовым химическим анализам могут быть выполнены несколькими разными способами. Так, в работе (Bavinton, 1981) для этой цели была предложена треугольная диаграмма $(\text{CaO} + \text{MgO})\text{--SiO}_2/10\text{--}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$. Точки индивидуальных образцов метапелитов верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны сконцентрированы на ней в основном в поле составов, обязанных своим происхождением размыву осадочных образований (рис. 8а). Такое же положение характерно и для средних точек состава свит (рис. 8б). Однако учитывая достаточно высокое среднее содержание оксидов кальция и магния в исследованных нами образованиях, можно думать, что какие-либо суждения о составе пород в источниках сноса, сделанные по распределению фигуративных точек метапелитов на данной диаграмме, не вполне корректны.

На диаграмме F1--F2 (рис. 8в) большая часть индивидуальных фигуративных точек метапелитов расположена, как и в случае с диаграммой $(\text{CaO} + \text{MgO})\text{--SiO}_2/10\text{--}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, в поле составов, сформированных из продуктов размыва осадочных пород (при построении этой диаграммы использованы данные для свит, представленных в нашей выборке более чем 10 анализами). Заметно меньше их локализовано в полях составов, образованных продуктами эрозии основных и средних магматических пород. Если же обратиться к рассмотрению положения средних для свит фигуративных точек (рис. 8г), то мы увидим, что в поле осадочных источников тонкой алюмосиликокластики попадают только точки метапелитов бугарихтинской, имняхской и анангрской свит. Средние точки метапелитов остальных свит

расположены в поле составов, сформированных за счет размыва средних магматических пород.

Еще один возможный подход к реконструкции состава размывавшихся на палеоводосборах пород – анализ распределения фигуративных точек на диаграмме ICV–CIA (значения CIA здесь откорректированы в соответствии с методом, описанным в публикациях (McLennan, 1993; Lou et al., 2021), см. ниже) (Potter et al., 2005). В нашем случае преобладающая часть индивидуальных точек состава метапелитов тяготеет к линии тренда, берущей начало от референтной точки среднепротерозойских базальтов, по (Condie, 1993) (рис. 8д), будучи заметно удаленными и от референтной точки PAAS, и от тренда, начинающегося от средней точки протерозойских гранитов, по (Condie, 1993). Это дает основание думать, что состав пород на палеоводоразделах не был достаточно зрелым с геохимической точки зрения.

Существенный разброс для каждой свиты минимальных и максимальных величин индекса химического изменения указывает, вероятно, на участие при формировании протолитов метапелитов материала из нескольких источников. Высокоглиноземистый материал с высокими значениями CIA представлял, скорее всего, продукты размыва кор глубокого химического выветривания. Умеренно- и низкоглиноземистый материал с более низкими значениями CIA поступал в область осадконакопления за счет эрозии слабо выветрелых пород или пород, испытывавших влияние активной тектоники и т.п.

Палеогеодинамика. Для расшифровки палеогеодинамических обстановок формирования обломочных и глинистых пород по их валовому химическому составу предложено несколько диаграмм. Все они имеют различные недостатки (Armstrong-Altrin, Verma, 2005; Ryan, Williams, 2007; Caracciolo et al., 2012; Verma, Armstrong-Altrin, 2016; и др.), но, тем не менее, широко используются. Несмотря на наше скептическое в целом к ним отношение (Маслов и др., 2016а, 2016б, 2019; Маслов, Подковыров, 2021; и др.), в данной работе мы применяем диаграммы $K_2O/Na_2O-SiO_2/Al_2O_3$ (Maynard et al., 1982), SiO_2-K_2O/Na_2O (Roser, Korsch, 1986) и F3–F4 (Bhatia, 1983), на которых показаны в разных сочетаниях поля составов терригенных пород, характерных для пассивных и активных континентальных окраин, приконтинентальных и океанических островных дуг.

На первой диаграмме подавляющая часть индивидуальных точек метапелитов сосредоточена в поле составов терригенных осадков пассивных континентальных окраин (рис. 9а). К этому же полю принадлежат все средние для свит фигуративные точки (рис. 9б). На диаграмме SiO_2-K_2O/Na_2O значительная часть индивидуальных точек локализована в поле составов, типичных

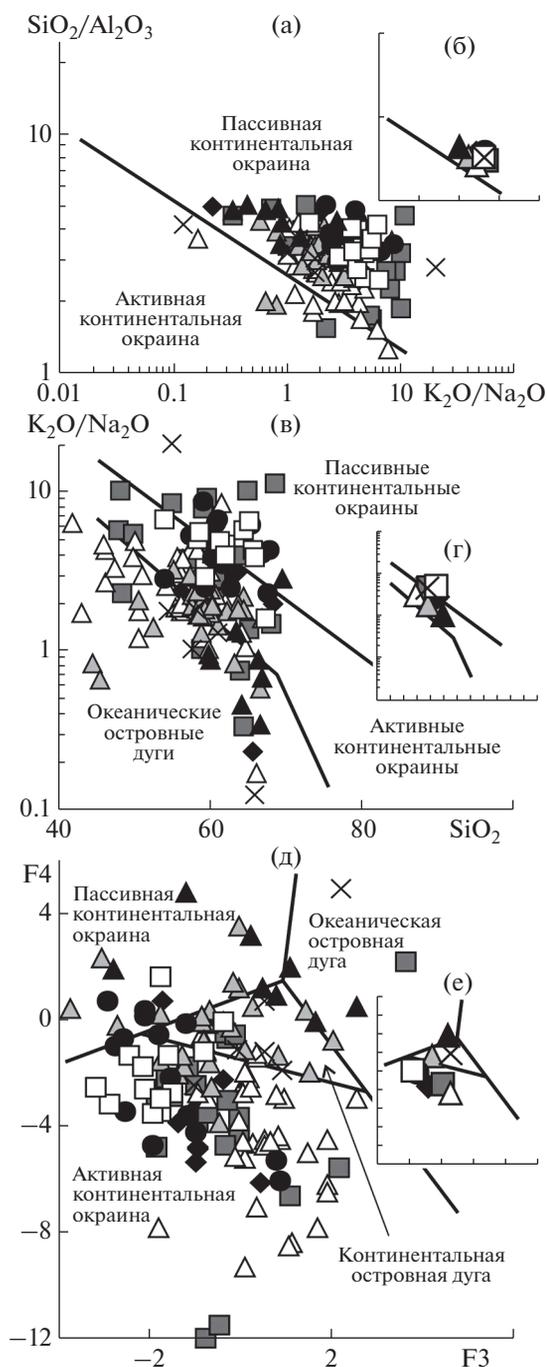


Рис. 9. Распределение индивидуальных и средних (на врезках) для свит точек состава метапелитов верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны на диаграммах $K_2O/Na_2O-SiO_2/Al_2O_3$ (а, б), SiO_2-K_2O/Na_2O (в, г) и F3–F4 (д, е). Условные обозначения см. рис. 4.

для активных континентальных окраин, в двух других полях их несколько меньше (рис. 9в). Средние точки для свит расположены здесь в основном в поле активных континентальных окраин, и только средняя точка метапелитов аунакитской свиты приурочена к полю составов, типичных для обстановок пассивных континентальных

окраин (рис. 9г). Значительная часть индивидуальных фигуративных точек верхнерифейско-вендских метапелитов Бодайбинской зоны БПП на диаграмме F3–F4 сосредоточена в поле составов активных континентальных окраин, несколько меньше их локализовано в поле составов приконтинентальных островных дуг, а часть точек присутствует и в поле составов, свойственных пассивным континентальным окраинам (рис. 9д). Распределение средних для свит точек метапелитов соответствует распределению индивидуальных (рис. 9е). Все сказанное не позволяет сделать определенного вывода о геодинамических обстановках формирования протолитов метапелитов рассматриваемого нами разреза.

Палеоклимат. Судить о палеоклимате, точнее об интенсивности химического выветривания на палеоводосборах, по данным о валовом химическом составе метапелитов можно на основе анализа величин ряда индикаторов – гидролизатного модуля (ГМ) (Юдович, Кетрис, 2000 и др.), химического индекса изменения (CIA = $100 \times \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$) (Nessbit, Young, 1982; Visser, Young, 1990), индекса изменения состава (ICV = $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{TiO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$) (Cox et al., 1995) и ряда др. ГМ используется при изучении, как песчаников, так и глинистых пород. Он позволяет разграничить породы, содержащие продукты гидролиза от тех, где таковые отсутствуют или содержание их невелико. Для “обычных” глинистых пород значения ГМ находятся в интервале 0.30–0.50; глинистые породы, содержащие продукты гидролиза характеризуются величинами ГМ > 0.50 (Юдович, Кетрис, 2000; Интерпретация..., 2001). Важно иметь в виду, что в формуле ГМ отсутствуют оксиды кальция и магния, что весьма существенно в нашем случае, когда среднее содержание и CaO и MgO для метапелитов большинства уровней разреза заметно выше, чем в среднем постархейском глинистом сланце (соответственно 1.30 и 2.20 мас. %) (Taylor, McLennan, 1985).

Средняя величина ГМ в метапелитах исследуемого разреза варьирует от 0.32 (угаханская и вачская свиты) до 0.58 (бугарихтинская свита) (рис. 5б). Это свидетельствует, что протолитами метапелитов практически всех литостратиграфических единиц выступали “обычные” глинистые породы. Метапелиты бугарихтинского уровня сложены в той или иной степени продуктами гидролиза.

Индекс CIA⁶ рассчитывается по молекулярным количествам оксидов, при этом учитывается

⁶ В последние годы высказываются предположения, что в морских отложениях климатический сигнал часто теряется не только в песчаниках, но и в тонкозернистых осадках, так как поступление аллохтонного материала из областей иного климата, аутигенное минералообразование и ряд других факторов могут заметно изменить состав глинистых осадков [Garzanti et al., 2014; Dinis et al., 2020; и др.].

содержание оксида кальция, входящего только в состав силикатной матрицы породы. Невыветрелые или слабо выветрелые породы имеют значения CIA ~40–55. В сильно выветрелых образованиях величины CIA поднимаются до 90–100. Значение CIA = 70 считается пороговым для разграничения отложений, формировавшихся в обстановках холодного и теплого климата (Visser, Young, 1990). На рис. 5в показаны вариации снизу вверх по разрезу величин CIA как рассчитанных непосредственно по данным валовых химических анализов, так и откорректированных по методу, предложенному в работе (McLennan, 1993). Суть его состоит в следующем: рассчитать величину CaO* без данных о содержании CO₂ в породе невозможно, поэтому для такой ситуации предложено ориентироваться на величину CaO/Na₂O, вычисленную по молекулярному количеству оксидов (Lou et al., 2021). Если значение отношения >1, то для расчета CIA вместо CaO используется молекулярное количество Na₂O. В случае, когда CaO/Na₂O < 1, значение CaO* вычисляется непосредственно с учетом молекулярного количества CaO.

В результате корректировки заметное увеличение средних значений индекса химического изменения произошло для метапелитов харлухтагской, хайвергинской, бодайбокканской и угаханской свит. Средние величины CIA только для метапелитов харлухтагской, хайвергинской, аунакитской и вачской свит составляют более 70, т.е. можно думать, что протолиты их в целом сложены материалом, сформированным в условиях гумидного климата. Метапелиты остальных уровней исследованного разреза представлены, по всей видимости, относительно слабо измененной процессами химического выветривания тонкой алюмосиликокластикой. Среднее значение CIA для метапелитов хомолхинской свиты составляет 70 ± 3 .

Тонкозернистые обломочные породы с высоким содержанием неглинистых силикатных минералов обладают величинами ICV > 1, тогда как породы с большим количеством собственно глинистых минералов, т.е. сложенные материалом, подвергшимся более сильному выветриванию, имеют значения ICV < 1. В нашем случае в составе каждой свиты есть метапелиты со значениями ICV как больше, так и меньше 1 (рис. 8д), т.е. их протолиты сложены в разной степени преобразованными процессами химического выветривания материалом. Средние величины ICV превышают 1 в выборках метапелитов бугарихтинской (1.00 ± 0.15), бодайбокканской (1.21 ± 0.13), угаханской (1.38), имняхской (1.07 ± 0.20), анангской (1.11 ± 0.28) и догалдынской (1.25 ± 0.18) свит. Следовательно, степень преобразования процессами химического выветривания слагающего их мате-

риала можно считать умеренной или относительно небольшой.

Палеопродуктивность. Одним из наиболее известных индикаторов палеобиопродуктивности бассейнов осадконакопления является Р, так как его содержание в осадочных породах тесно связано с количеством захороненного ОВ. Однако использование Р как индикатора биопродуктивности имеет ряд ограничений (Jarvis et al., 1994; Piper, Perkins, 2004; Tribouillard et al., 2006; Plavnavsky et al., 2010). Степень обогащения осадочных пород Р (Enrichment Factor/EF, коэффициент концентрации) рассчитывается по разным формулам. Мы используем уравнение $EF = (P_2O_{5обр}/Al_2O_{3обр})/(P_2O_{5ПААС}/Al_2O_{3ПААС})$, т.е. рассчитываем коэффициент концентрации относительно ПААС (Taylor, McLennan, 1985).

Минимальное среднее содержание P_2O_5 (0.05 мас. %) характерно для метапелитов бодайбокканской свиты. Максимальная величина $P_2O_{5среднее}$ (0.32 мас. %) присуща метапелитам перекрывающей ее бужуйхтинской свиты. Средние значения EF_p во всем исследованном разрезе варьируют от 0.30 (бодайбокканская свита) до 1.90 (угаханская свита). В целом среди всех 13 свит верхнерифейско-вендского разреза Бодайбинской зоны метапелиты только двух – угаханской и догалдынской – обладают заметным обогащением фосфором. При этом максимальные величины EF_p в метапелитах большинства уровней разреза (за исключением харлухтахского, бодайбокканского, вачского и илигирского) в той или иной степени, а иногда и заметно, выше 1 (рис. 5г). Все сказанное дает основание думать, что палеопродуктивность бассейнов осадконакопления позднего рифея и венда в Бодайбинской структурно-фациальной зоне БПП, была весьма невелика.

“Камуфлированная” пирокластик. Осадочные породы довольно часто содержат вулканогенную примесь (т.н. “камуфлированную” пирокластик), которая не распознается традиционными микропетрографическими методами (Ренгартен, Кузнецова, 1967; Коссовская, 1975; Муравьев, 1983; Юдович, Кетрис, 2000; Кринари и др., 2003; Зорина, Афанасьева, 2015; Зорина и др., 2020; Щепетова и др., 2020; Никашин, Зорина, 2021; и др.). Для установления ее присутствия используются разнообразные литохимические приемы и подходы. Так, считается, что на присутствие вулканогенной примеси в глинистых породах указывает содержание $MgO > 3$ мас. % и $(Na_2O + K_2O) > 8$ мас. %. Об этом же, возможно, говорит положительная корреляция между модулями ФМ и ТМ, ЖМ и ТМ, и отрицательная между модулями НКМ и ФМ. Положительная корреляция между ЖМ и ТМ, а также значения $Na_2O/K_2O > 1$ дают основание предполагать присутствие в осадочных породах основной или основной-средней пиро-

кластики (Юдович, Кетрис, 2000). Высокие значения MgO/CaO , ЩМ, ТМ и ЖМ также позволяют думать, что в составе “внешне обычных осадочных пород” есть продукты вулканической деятельности (Юдович, Кетрис, 2000, 2010; Диагностика..., 2012). На наличие в породах эксгальтивных компонентов и полевошпатовой пирокластики указывают определенные соотношения (НМ + КМ) и ЖМ, а основная пирокластик ведет к росту значений ТМ и ЖМ (Юдович и др., 2018). Считается также, что значения $KM \geq 0.31$, $(НМ + КМ) > 0.40$ и $AM > 0.27$ могут указывать на присутствие в глинистых породах калиевого полевого шпата/кислой пирокластики (однако, тонкорастертый калишпат в глинах часто представляет следствие специфического выветривания в аридных обстановках; отличить его от кислой пирокластики практически невозможно). В публикации (Юдович и др., 1986) отмечено, что содержание в глинистых породах $Na_2O > 3$ мас. % указывает на существенную роль в их составе кислых плагиоклазов. Значимая положительная корреляция в глинистых породах между K_2O и TiO_2 , а также K_2O и MgO может отражать присутствие щелочно-базальтовой пирокластики и продуктов ее выветривания. Важно подчеркнуть, что использование всех перечисленных подходов одновременно, т.е. без учета того, что ожидает обнаружить исследователь (кислую, основную или щелочную пирокластик), часто не дает желаемого эффекта.

Мы рассматриваем ниже поведение в разрезе только нескольких из перечисленных индикаторов. Два из них (содержание MgO и сумма щелочей) при превышении пороговых величин указывают на возможное присутствие в глинистых породах вулканогенной примеси “вообще”, тогда как содержание $Na_2O > 3$ мас. % предполагает присутствие в тонкозернистых обломочных породах кислого плагиоклаза, а при величинах $TМ > 0.31$ мы вправе думать, что в глинистых породах может быть примесь кислой пирокластики.

Среднее содержание оксида магния в метапелитах хайвергинской, бугарихтинской, угаханской, догалдынской и илигирской свит несколько превышает пороговую величину. Максимальное содержание MgO в метапелитах большинства уровней разреза в той или иной мере больше 3 мас. % (рис. 10а). Средняя сумма щелочей в метапелитах всех свит ниже пороговой величины, позволяющей предполагать присутствие в метапелитах “камуфлированной” пирокластики. Максимальное содержание $(K_2O + Na_2O)$ выше 8 мас. % только в метапелитах хайвергинской и бугарихтинской свит (рис. 10б). Среднее содержание Na_2O в метапелитах всех свит ниже порогового значения, а максимальное содержание выше него в метапелитах хайвергинской, бугарихтинской,

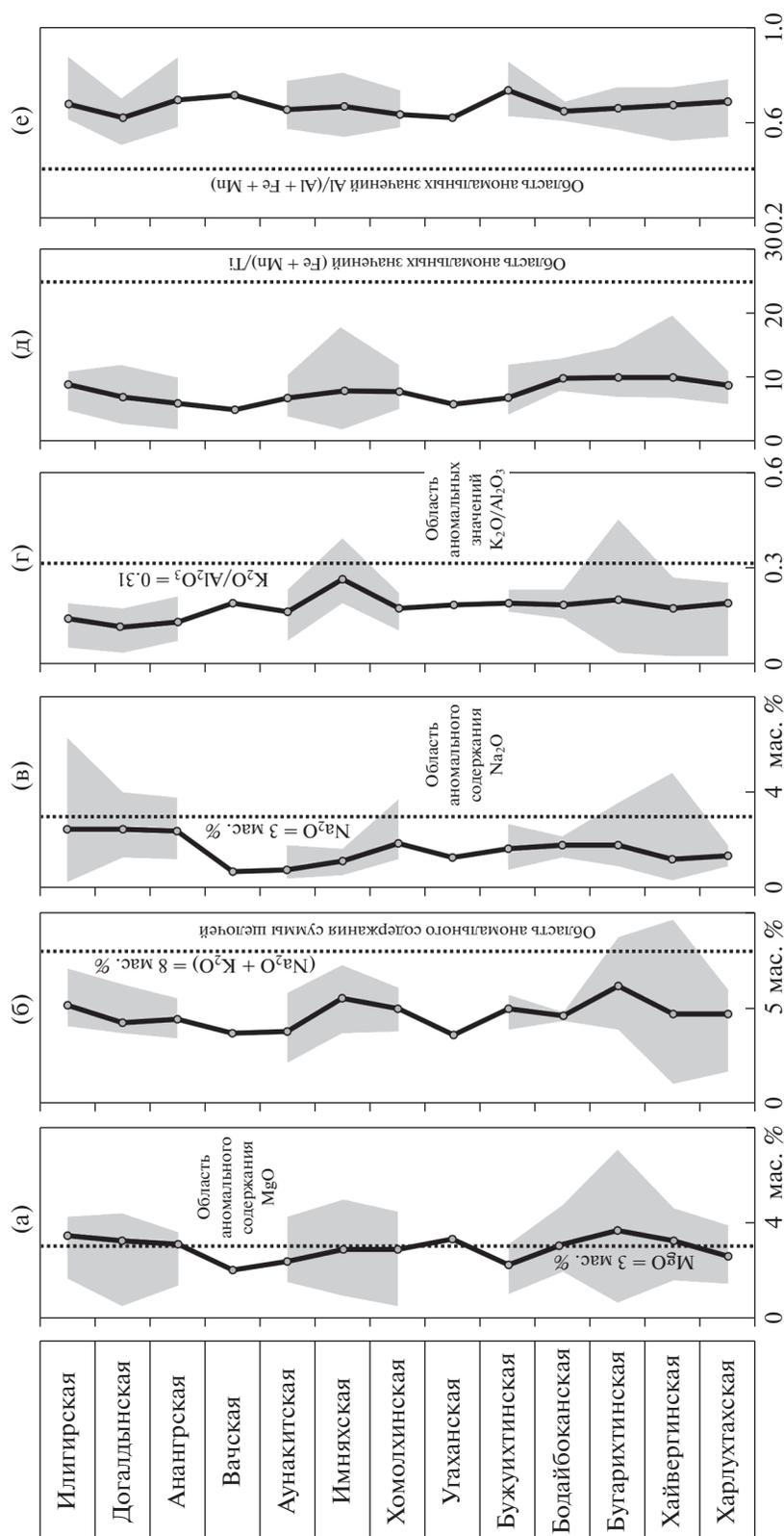


Рис. 10. Вариации средних, минимальных и максимальных значений ряда параметров состава метапелитов верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны, позволяющих судить о присутствии в них “камуфлированной” пирокластики (а – MgO, мас. %, б – Na₂O + K₂O, мас. %, в – Na₂O, мас. %, г – K₂O/Al₂O₃, д – (Fe + Mn)/Ti, е – Al/(Al + Fe + Mn)). Условные обозначения см. рис. 5.

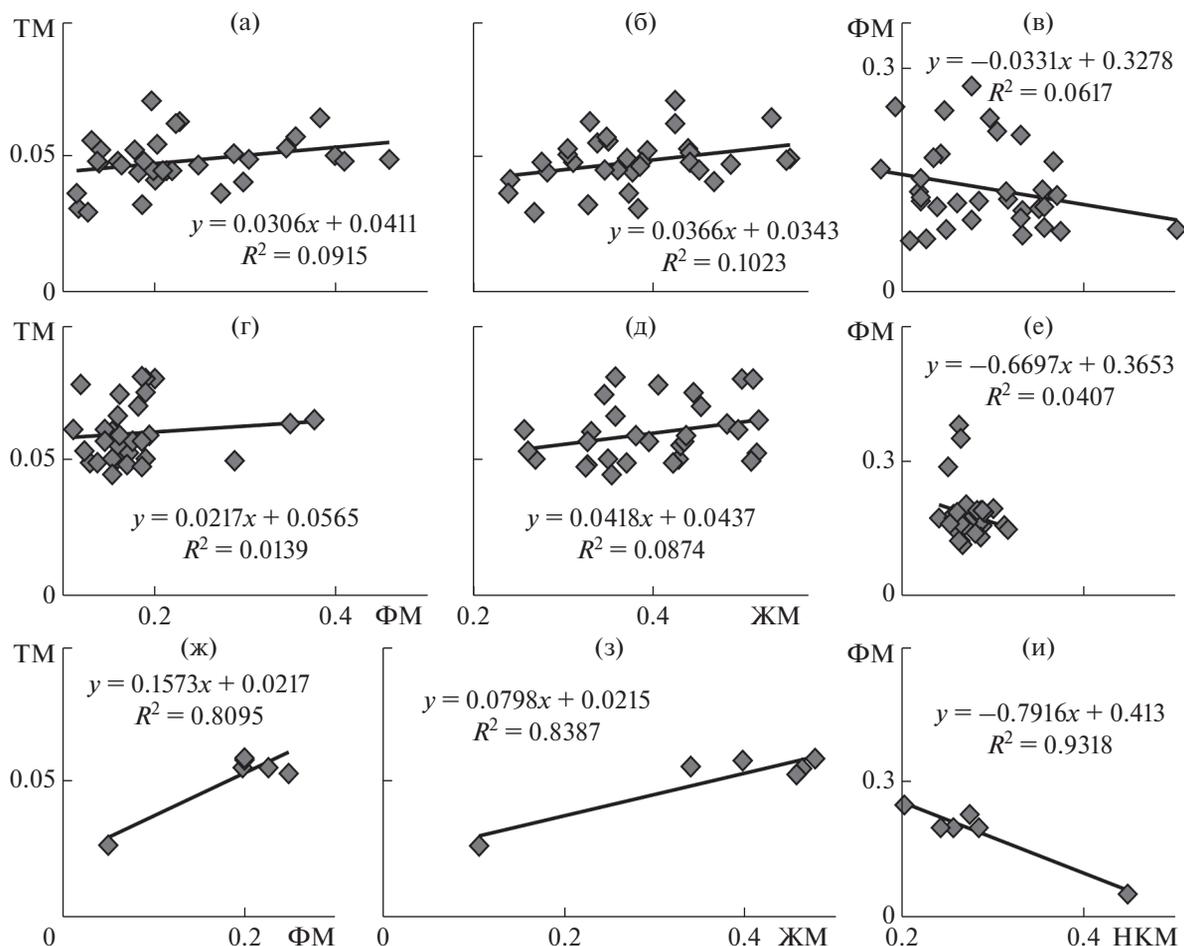


Рис. 11. Соотношение пар модулей ФМ–ТМ, ЖМ–ТМ и НКМ–ФМ в метапелитах бугарихтинской (а, б, в), хомолхинской (г, д, е) и илигирской (ж, з, и) свит Бодайбинской зоны.

хомолхинской, анангрской, догалдинской и илигирской свит (рис. 10в). Наконец, $KM_{\text{среднее}}$ в метапелитах всех свит исследованного разреза составляет менее 0.31. Максимальные значения $KM > 0.31$ только в метапелитах бугарихтинской и имняхской свит (рис. 10г). Все сказанное выше позволяет считать, что если в метапелитах верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны и есть “камуфлированная” пирокластика, то содержание ее довольно невелико.

Положительная корреляция между модулями ФМ и ТМ, а также ЖМ и ТМ при отрицательной корреляции между НКМ и ФМ, свидетельство возможного присутствия в метапелитах “вулканогенного материала вообще”, свойственны бугарихтинской (0.30, 0.32 и -0.25), бодайбокканской (0.76, 0.14 и -0.86), бужуихтинской (0.25, 0.26 и -0.31), хомолхинской (0.12, 0.30 и -0.20) и илигирской (0.90, 0.92 и -0.97) свитам. На рис. 11 показана корреляция между названными тремя парами модулей для метапелитов бугарихтинской, хомолхинской и илигирской свит. Примечатель-

но, что если для первых двух свит рассчитанные величины коэффициентов корреляции представляются достаточно обоснованными, то для метапелитов илигирской свиты значимая положительная и отрицательная корреляция определяется только одной точкой. Следовательно, сделанный выше вывод (как и суждения ниже) о присутствии в их составе “камуфлированной” пирокластики представляется довольно спорным.

Положительная корреляция между ЖМ и ТМ, а также значения отношения $Na_2O/K_2O_{\text{среднее}} > 1$, индикаторы присутствия в метапелитах основной или средней “камуфлированной” пирокластики, присущи только породам илигирской свиты.

Выраженная положительная корреляция между оксидами калия и титана, а также калия и магния, предполагающая присутствие в метапелитах щелочно-базальтовой пирокластики, характерна в исследованном разрезе только для пород бугарихтинской (0.59 и 0.44) и илигирской (0.90 и 0.74) свит.

Наличие в составе осадков продуктов подводных эксгальций/эндогенного рудного вещества и отнесение их к категориям металло- и рудоносных основывается при исследовании валового химического состава терригенных образований на анализе значений титанового – $(Fe + Mn)/Ti$ – и алюминиевого – $Al/(Al + Fe + Mn)$ – модулей (Bostrom, 1973; Страхов, 1976; Бутузова, 1989, 1998; и др.). Для осадков, содержащих эксгальтивные компоненты, значения названных модулей составляют, соответственно, более 25 и менее 0.4. В нашем случае ни средние для свит, ни максимальные для индивидуальных образцов метапелитов значения титанового и алюминиевого модулей не попадают в области “аномальных” их значений (рис. 10д, 10е). Это позволяет считать, что подводные эксгальции не оказывали заметного влияния на процессы накопления осадочных последовательностей верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны БПП.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ литохимических особенностей метапелитов верхнего рифея и венда Бодайбинской структурно-фациальной зоны Байкало-Патомского пояса позволяет сделать ряд выводов относительно условий образования их протолитов. Свойственные исследованным нами метапелитам значения K_2O/Na_2O и SiO_2/Al_2O_3 показывают, что они не подверглись влиянию калиевого метасоматоза и окремнения. Соотношение в них как в целом во всей аналитической выборке, так и в выборках для отдельных свит (хайвергинская, бугарихтинская, бужуихтинская, хомолхинская и др.) модулей ТМ и ЖМ, а также НКМ и ГМ, дает основание считать, что протолиты метапелитов были представлены в основном или преимущественно петрогенным материалом, т.е. материалом первого седиментационного цикла, не отличающимся принципиально от состава пород-источников тонкой алюмосиликокластики (возможно, такими источниками являлись магматические породы среднего и основного состава, как это следует из расположения фигуративных точек метапелитов на диаграммах F1–F2 и ICV–CIA). Этот вывод находится в определенном противоречии с “более далеким” положением Бодайбинской зоны от Сибирского кратона, чем Лено-Жуинского района, так как, казалось бы, в дистальные области пассивной континентальной окраины должен поступать более зрелый в литохимическом отношении материал, чем тот, что накапливается в ее проксимальных частях.

Состав протолитов метапелитов был сопоставим в целом как с собственно каолинитовыми, так и с каолинит-иллит-сметитовыми и хлорит-сметит-иллитовыми глинами, т.е. достаточно “обычными” глинистыми породами. На это же

указывают и свойственные метапелитам средние величины гидролизатного модуля. На большинстве широко используемых дискриминантных палеогеодинамических диаграмм индивидуальные и средние точки состава верхнерифейско-вендских метапелитов Бодайбинской зоны распределены в полях пассивных и (или) активных континентальных окраин. Какого-либо определенного вывода о палеогеодинамических обстановках формирования их протолитов сделать на основании этих данных трудно или невозможно. Средние величины CIA превышают пороговое значение (70), разделяющее тонкозернистые обломочные породы, формировавшиеся в условиях холодного/аридного и теплого/гумидного климата, только для метапелитов харлухтахской, хайвергинской, аунакитской и вачской свит. Метапелиты остальных уровней верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны сложены тонкой алюмосиликокластикой относительно слабо измененной процессами химического выветривания на палеоводосборах. Это заметно отличает тонкозернистые обломочные породы Бодайбинской зоны от сходных по гранулометрическому составу пород Лено-Жуинского района. Рассчитанные нами средние для свит величины коэффициентов концентрации R свидетельствуют о незначительной, несмотря на довольно высокое содержание в ряде случаев в метапелитах $C_{орг}$, палеопродуктивности областей осадконакопления. Возможно, определенное несоответствие между двумя указанными индикаторами палеопродуктивности бассейна результат метаморфизма. При этом максимальные величины EF_r для метапелитов многих уровней исследованного разреза составляют заметно больше 1.

Наконец, использование нескольких приемов анализа валового химического состава метапелитов Бодайбинской зоны, не выявило в них присутствия существенной доли “камуфлированной” пирокластики или продуктов подводных эксгальций. Особенно красноречиво в пользу такого вывода свидетельствует то, что ни средние для свит, ни максимальные для индивидуальных образцов метапелитов верхнего рифея и венда значения титанового и алюминиевого модулей не отвечают “аномальным” их значениям, характерным металло- или рудоносным осадкам.

Полученные нами данные подтверждают в ряде случаев результаты исследований предшественников, а в некотором отношении (например, в том, что касается палеопродуктивности бассейна или влияния на процессы осадконакопления подводных эксгальций) не согласуются с ними. Это нельзя рассматривать как выводы в “последней инстанции”. Напротив, выявленные при анализе валового химического состава верхнерифейско-вендских метапелитов Бодайбинской зоны БПП определенные противоречия с

данными ранее проведенных многолетних и многоплановых работ больших коллективов специалистов — это хорошая основа для продолжения исследований этих мощных и весьма интересных во многих отношениях метасадочных последовательностей юга Сибири.

Авторы искренне признательны за ценные советы и замечания, способствовавшие улучшению рукописи, анонимному рецензенту и М.А. Левитану. С.А. Дуб оказал нам помощь в подборе необходимой литературы, а Н.С. Глушкова выполнила все иллюстрации к данной работе.

Исследования проведены в рамках госзадания ИГГД РАН и ГИН РАН (темы FMUW-2021-0003 и 0135-2019-0043). Изучение “камуфлированной” пирокластики выполнено в соответствии с планами работ по гранту Российского научного фонда (проект № 19-17-00099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бабяк В.Н., Блинов А.В., Тарасова Ю.И., Будяк А.Е. (2019) Новые данные о геолого-структурных особенностях золоторудных месторождений Ожерелье, Бканское, Угахан и Голец Высочайший. *Науки о Земле и недروпользование*. **42**(4), 388-412.
- Беличенко В.Т., Скляр Е.В., Добрецов Н.Л., Томуртоого О. (1994) Геодинамическая карта Палеоазиатского океана. Восточный сегмент. *Геология и геофизика*. **35**(7-8), 29-41.
- Богданова С.В., Писаревский С.А., Ли Ч.Х. (2009) Образование и распад Родинии (по результатам МПГК 440). *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **17**(3), 29-45.
- Будяк А.Е., Скузоватов С.Ю., Тарасова Ю.И., Ванг К.-Л., Горячев Н.А. (2019) Единая неопротерозойская-раннепалеозойская эволюция рудоносных осадочных комплексов юга Сибирского кратона. *ДАН*. **484**(3), 335-339.
- Бутузова Г.Ю. (1989) Типы современных гидротермальных и гидротермально-осадочных образований активных зон Мирового океана. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 3-23.
- Бутузова Г.Ю. (1998) *Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря*. М.: ГЕОС, 312 с.
- Головенко В.К. (1977) *Высокоглиноземистые формации докембрия*. Л.: Недра, 268 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 1000000 (третье поколение) (2010) Серия Алдано-Забайкальская. Лист О-50 — Бодайбо. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 612 с.
- Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах (2012) Сыктывкар: Геопринт, 204 с.
- Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. (1990) *Тектоника литосферных плит территории СССР*. Т. 2. М.: Недра, 334 с.
- Зорина С.О., Афанасьева Н.И. (2015) “Камуфлированная” пирокластика в верхнемеловых-миоценовых толщах юго-востока Русской плиты. *ДАН*. **463** (4), 443-445.
- Зорина С.О., Никашин К.И., Сокерин М.Ю. (2020) Геохимические индикаторы “камуфлированной” пирокластики в верхнеюрско-нижнемеловых отложениях востока Русской плиты. *ДАН. Науки о земле*. **493**(2), 46-50.
- Иванов А.И. (2008) Месторождение “Ожерелье” — новый тип коренных месторождений золота в Бодайбинском рудном районе. *Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН*. (6), 14-26.
- Иванов А.И. (2014) *Золото Байкало-Патомы (геология, оруденение, перспективы)*. М.: ФГУП ЦНИГРИ, 215 с.
- Иванов А.И., Лившиц В.И., Перевалов О.В., Страхова Т.М., Яблоновский Б.В. (1995) *Докембрий Патомского нагорья*. М.: Недра, 352 с.
- Интерпретация геохимических данных (2001). Отв. ред. Скляр Е.В. М.: Интермет Инжиниринг, 288 с.
- Ковач В.П., Рыцк Е.Ю., Великославинский С.Д., Кузнецов А.Б., Ван К.-Л., Чун С.-Л. (2020) Возраст детритового циркона и источники сноса терригенных пород Олокинской зоны (Северное Прибайкалье). *ДАН. Науки о Земле*. **493**(2), 36-40.
- Кориковский С.П., Федоровский В.С. (1980) *Ранний докембрий Патомского нагорья*. М.: Наука, 468 с.
- Коссовская А.Г. (1975). Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций. *Литология и полезные ископаемые*. (2), 23-44.
- Кринари Г.А., Королев Э.А., Пикалев С.Н. (2003) Вулканокластический материал в палеозойской толще Татарстана: методы выявления и роль в нефтедобыче. *Литосфера*. (1), 27-38.
- Ленский золотоносный район*. Т. 1 (1971) М.: Недра, 163 с.
- Маслов А.В. (2005) *Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных*. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 289 с.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н. (2021) Положение пород, слагающих рифтогенные и коллизионные осадочные последовательности, на различных палеогеодинамических диаграммах. *Геохимия*. **66**(2), 99-113.
- Maslov A.V., Podkovyrov V.N. (2021) Position of Rocks of Riftogenic and Collisional Sedimentary Sequences on Different Paleogeodynamic Diagrams. *Geochem. Int.* **59**(2), 113-126.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гареев Э.З., Котова Л.Н. (2016а) Валовый химический состав песчаников и палеогеодинамические реконструкции. *Литосфера*. (6), 33-55.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Котова Л.Н. (2019) Синрифтовые глинистые породы: валовый химический состав и положение на дискриминантных палеогеодинамических диаграммах. *Геохимия*. **64**(6), 618-633.
- Maslov A.V., Podkovyrov V.N., Kotova L.N. (2019) Synrift Clayey Rocks: Bulk Chemical Composition and Position on Discriminant Paleogeodynamic Diagrams. *Geochem. Int.* **57**(6), 682-697.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Мизенс Г.А., Ножкин А.Д., Фазлиахметов А.М., Малиновский А.И., Худoley А.К., Котова Л.Н., Купцова А.В., Гареев Э.З., Зайнуллин Р.И. (2016б) Дискриминантные палеогеодинамические диаграммы для терригенных пород: опыт сопоставления. *Геохимия*. (7), 579-595.

- Maslov A.V., Podkovyrov V.N., Mizens G.A., Nozhkin A.D., Fazliakhmetov A.M., Malinovsky A.I., Khudoley A.K., Kotova L.N., Kuptsova A.V., Gareev E.Z., Zainullin R.I. (2016) Tectonic Setting Discrimination Diagrams for Terrigenous Rocks: a Comparison. *Geochem. Int.* **54**(7), 569-583.
- Митрофанов Г.Л. (2006) Тектонические закономерности размещения и формирования месторождений благородных металлов южного обрамления Сибирской платформы: Дис. ... докт. геол.-мин. наук (в форме науч. докл.). М.: ИГЕМ РАН, 48 с.
- Муравьев В.И. (1983) *Минеральные парагенезы глауконитово-кремнистых формаций*. М.: Наука, 218 с.
- Неелов А.Н. (1977) Химическая классификация осадочных пород для изучения метаморфических комплексов докембрия. *Литология и геохимия раннего докембрия* (Под ред. Сидоренко А.В.). Апатиты, 96-105.
- Неелов А.Н. (1980) *Петрохимическая классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород*. Л.: Наука, 100 с.
- Неймарк Л.А., Рыцк Е.Ю., Гороховский Б.М., Овчинникова Г.В., Киселева Е.И., Конкин В.Д. (1991) Изотопный состав свинца и генезис свинцово-цинкового оруднения Олоkitской зоны Северного Прибайкалья. *Геология рудных месторождений*. (6), 33-49.
- Немеров В.К. (1989) Геохимическая специализация позднедокембрийских черносланцевых толщ Байкало-Патомского нагорья: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Иркутск: ИГХ СО АН СССР, 19 с.
- Немеров В.К., Станевич А.М. (2001) Эволюция рифей-вендских обстановок биолитогенеза в Байкальской горной области. *Геология и геофизика*. **42**(3), 456-470.
- Немеров В.К., Станевич А.М., Развозжаева Э.А., Будяк А.Е., Корнилова Т.А. (2010) Биогенно-седиментационные факторы рудообразования в неопротерозойских толщах Байкало-Патомского региона. *Геология и геофизика*. **51**(5), 729-747.
- Никашин К.И., Зорина С.О. (2021) Вулканогенный материал в верхнеюрско-нижнемеловых отложениях востока Русской плиты и его источники. *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Науки о Земле*. **21**(1), 49-57.
- Онищенко С.А., Сокерина Н.В. (2021) Особенности формирования золоторудного черносланцевого месторождения Голец Высочайший (Бодайбинский рудный район). *Геология рудных месторождений*. **63**(2), 154-173.
- Подковыров В.Н. (1983) *Терригенно-карбонатные серии Байкало-Патомской складчатой области. Петрохимия осадочных и вулканогенно-осадочных формаций докембрия* (Под ред. Соколова Ю.М.). Л.: Наука, 45-87.
- Рентгартен Н.В., Кузнецова К.И. (1967) Пирокластический материал в позднеюрских осадках Русской платформы. *ДАН СССР*. **173**(6), 1422-1425.
- Рундквист И.К., Бобров В.А., Смирнова Т.Н., Смирнов М.Ю., Данилова М.Ю., Ашеуков А.А. (1992) Этапы формирования Бодайбинского золоторудного района. *Геология рудных месторождений*. **34**(6), 3-15.
- Русинов В.Л., Русинова О.В., Кряжев С.Г., Шегольков Ю.В., Альшеева Э.И., Борисовский С.Е. (2008) Околорудный метасоматизм терригенных углеродистых пород в Ленском золоторудном районе. *Геология рудных месторождений*. **50**(1), 3-46.
- Рыцк Е.Ю., Ковач В.П., Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Богомолов Е.С., Котов А.Б. (2011) Изотопная структура и эволюция континентальной коры Восточно-Забайкальского сегмента Центрально-Азиатского складчатого пояса. *Геотектоника*. (5), 17-51.
- Станевич А.М. (2014) Обстановки накопления морских отложений и бактериальные биоценозы неопротерозоя юга Сибирской платформы. *Вестник ИрГТУ*. **3**(86), 71-78.
- Станевич А.М., Мазукабзов А.М., Постников А.А., Немеров В.К., Писаревский С.А., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Корнилова Т.А. (2007) Северный сегмент Палеоазиатского океана в неопротерозое: история седиментогенеза и геодинамическая интерпретация. *Геология и геофизика*. **48**(1), 60-79.
- Страхов Н.М. (1976) *Проблемы геохимии современного океанского литогенеза*. М.; Наука, 299 с.
- Хераскова Т.Н., Буш В.А., Диденко А.Н., Самыгин С.Г. (2010) Распад Родинии и ранние стадии развития Палеоазиатского океана. *Геотектоника*. (1), 5-28.
- Чугаев А.В., Будяк А.Е., Чернышев И.В., Шатагин К.Н., Олейникова Т.И., Тарасова Ю.И., Скузоватов С.Ю. (2017) Источники обломочного материала неопротерозойских метаосадочных пород Байкало-Патомского пояса (Северное Забайкалье) по Sm-Nd изотопным данным. *Геохимия*. (1), 17-25.
- Chugaev A.V., Budyak A.E., Chernyshev I.V., Shatagin K.N., Oleinikova T.I., Tarasova Y.I., Skuzovatov S.Y. (2017) Sources of Clastic Material of the Neoproterozoic Metasedimentary Rocks of the Baikal-Patom belt, Northern Transbaikalia: Evidence from Sm-Nd isotope data. *Geochem. Int.* **55**(1), 60-68.
- Чугаев А.В., Будяк А.Е., Чернышев И.В., Дубинина Е.О., Гареев Б.И., Шатагин К.Н., Тарасова Ю.И., Горячев Н.А., Скузоватов С.Ю. (2018) Изотопные (Sm-Nd, Pb-Pb и $\delta^{34}\text{S}$) и геохимические характеристики метаосадочных пород Байкало-Патомского пояса (Северное Забайкалье) и эволюция осадочного бассейна в неопротерозойское время. *Петрология*. **26**(3), 213-244.
- Чумаков Н.М., Семихатов М.А., Сергеев В.Н. (2013) Опорный разрез вендских отложений юга Средней Сибири. *Стратиграфия. Геол. корреляция*. **21**(4), 26-52.
- Щепетова Е.В., Рогов М.А., Зеркаль О.В., Самарин Е.Н., Гвоздева И.Е., Косоруков В.Л. (2020) *Клиноптилолит в верхнеюрских отложениях Русской плиты: "камуфлированная" пирокластика или индикатор продуктивности биогенного кремнезема? Фундаментальные проблемы изучения вулканогенно-осадочных, терригенных и карбонатных комплексов* (Под ред. Щепетовой Е.В.). Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного памяти А.Г. Коссовской и И.В. Хворовой. М.: ГЕОС, 269-276.
- Эволюция южной части Сибирского кратона в докембрии (2006) (Под ред. Склярова Е.В.). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 367 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000) *Основы литохимии*. СПб.: Наука, 479 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2010) *Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах*. Екатеринбург: Наука, 326 с.

- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018) Геохимия титана. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 432 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Шулупова А.Н., Лавренко Н.С. (1986) Геохимическая диагностика вулканогенного материала в черносланцевых отложениях Лемвинской зоны Урала. *Геохимия*. (10), 1464-1476.
- Ярмолюк В.В., Ковач В.П., Козаков И.К., Козловский А.М., Котов А.Б., Рыцк Е.Ю. (2012) Механизмы формирования континентальной коры Центрально-Азиатского складчатого пояса. *Геотектоника*. (4), 3-27.
- Armstrong-Altrin J.S., Verma S.P. (2005) Critical evaluation of six tectonic setting discrimination diagrams using geochemical data of Neogene sediments from known tectonic settings. *Sed. Geol.* **177**, 115-129.
- Bavinton O.A. (1981) The nature of sulfidic metasediments at Kambalda and their broad relationships with associated ultramafic rocks and nickel ores. *Econ. Geol.* **76**(6), 1606-1628.
- Bhatia M.R. (1983) Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *J. Geol.* **91**, 611-627.
- Bolnar R., Kamber B.S., Moorbath S., Whitehouse M.J., Collerson K.D. (2005) Chemical characterization of earth's most ancient clastic metasediments from the Isua Greenstone Belt, southern West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**, 1555-1573.
- Bostrom K. (1973) The origin and fate of ferromanganese active ridge sediments. *Stockholm Contrib. Geol.* **27**(2), 148-243.
- Caracciolo L., von Eynatten H., Tolosana-Delgado R., Critelli S., Manetti P., Marchev P. (2012) Petrological, geochemical, and statistical analysis of Eocene-Oligocene sandstones of the Western Thrace basin, Greece and Bulgaria. *J. Sed. Res.* **82**, 482-498.
- Condie K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.* **104**(1-4), 1-37.
- Cox R., Lowe D.R., Cullers R.L. (1995) The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**, 2919-2940.
- Dinis P.A., Garzanti E., Hahn A., Vermeesch P., Cabral-Pinto M. (2020) Weathering indices as climate proxies. A step forward based on Congo and SW African river muds. *Earth-Sci. Rev.* **201**, 103039.
- Fedo C.M., Nesbitt H.W., Young G.M. (1995) Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*. **23**, 921-924.
- Garzanti E., Padoan M., Setti M., López-Galindo A., Villa I.M. (2014) Provenance versus weathering control on the composition of tropical river mud (southern Africa). *Chem. Geol.* **366**, 61-74.
- Herron M.M. (1988) Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *J. Sed. Petrol.* **58**, 820-829.
- Jarvis I., Burnett W.C., Nathan Y., Almbaydin F.S.M., Attia A.K.M., Castro L.N., Flicoteaux R., Hilmy M.E., Husain V., Qutawnah A.A., Serjani A., Zanin Y.N. (1994) Phosphorite geochemistry: state of the art and environmental concerns. *Eclogae Geol. Helv.* **87**, 643-700.
- Li Z.X., Bogdanova S.V., Collins F.S., Davidson A., De Waele B., Ernst R.E., Fitzsimons I.C.W., Fuck R.A., Gladkochub D.P., Jacobs J., Karlstrom K.E., Lu S., Natapov L.M., Pease V., Pisarevsky S.A., Thrane K., Vernikovsky V. (2008) Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia: a synthesis. *Precambrian Res.* **160**(1-2), 179-210.
- Lou P., Miao Z., Zheng M., Zhang X., Ruan Z., Xu Q. (2021) Paleogeographic Characteristics of the Mengyejing Formation in the Simao Basin During Its Depositional Period and Its Indication of Potash Mineralization: A Case Study of MZK-3 Well. *Minerals*. **11**, 338. <https://doi.org/10.3390/min11040338>
- Maynard J.B., Valloni R., Ho Shing Ju (1982) Composition of modern deep-sea sands from arc-related basin. *Geol. Soc. (London), Spec. Publ.* **10**, 551-561.
- McLennan S.M. (1993) Weathering and Global Denudation. *J. Geol.* **101**, 295-303.
- Nesbitt H.W., Young G.M. (1982) Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*. **299**, 715-717.
- Piper D.Z., Perkins R.B. (2004) A modern vs. Permian black shale – the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chem. Geol.* **206**, 177-197.
- Planavsky N.J., Rouxel O., Bekker A., Lalonde S.V., Konhauser K.O., Reinhard C.T., Lyons T.W. (2010) The evolution of the marine phosphate reservoir. *Nature*. **467**, 1088-1090.
- Potter P.E., Maynard J.B., Depetris P.J. (2005) *Mud and Mudstones: Introduction and Overview*. Springer: 308 p.
- Roser B.P., Korsch R.J. (1986) Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio. *J. Geol.* **94**, 635-650.
- Ryan K.M., Williams D.M. (2007) Testing the reliability of discrimination diagrams for determining the tectonic depositional environment of ancient sedimentary basins. *Chem. Geol.* **242**, 103-125.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution: An Examination Of The Geochemical Record Preserved In Sedimentary Rocks*. Oxford: Blackwell, 312 p.
- Tosca N.J., Johnston D.T., Mushegian A., Rothman D.H., Summons R.E., Knoll A.H. (2010) Clay mineralogy, organic carbon burial, and redox evolution in Proterozoic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**, 1579-1592.
- Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem. Geol.* **232**, 12-32.
- Verma S.P., Armstrong-Altrin J.S. (2016) Geochemical discrimination of siliciclastic sediments from active and passive margin settings. *Sed. Geol.* **332**, 1-12.
- Visser J.N.J., Young G.M. (1990) Major element geochemistry and paleoclimatology of the Permo-Carboniferous glaciogene Dwyka Formation and post-glacial mudrocks in Southern Africa. *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.* **81**, 49-57.
- Yudovskaya M.A., Distler V.V., Prokofiev V.Yu., Akinfiyev N.N. (2016) Gold mineralisation and orogenic metamorphism in the Lena province of Siberia as assessed from Chertovo Koryto and Sukhoi Log deposits. *Geoscience Frontiers*. **7**, 453-481.

РАВНОВЕСНО-КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА В СИСТЕМЕ ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ–U-СОДЕРЖАЩИЙ АЛЕВРОЛИТ В УСЛОВИЯХ АКТИВНОГО ВОДООБМЕНА

© 2022 г. М. В. МIRONENKO^{a, *}, Е. С. СИДКИНА^{a, **}, А. И. МАЛОВ^{b, ***}

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^bФедеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Набережная Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 Россия

*e-mail: mironenko@geokhi.ru

**e-mail: sidkinaes@yandex.ru

***e-mail: malovai@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.08.2021 г.

После доработки 15.01.2022 г.

Принята к публикации 27.01.2022 г.

В статье приведены результаты моделирования химических взаимодействий метеорных вод четвертичного горизонта с алевролитами верхней части падунской свиты венда Мезенской синеклизы (Архангельская область, Россия). Были применены равновесный и равновесно-кинетический подходы. Показано, что в условиях интенсивного водообмена и низкой температуры, вследствие малых скоростей взаимодействия с водой, окислительно-восстановительный буфер породообразующих минералов на этой стадии процесса вносит подчиненный вклад в растворение урана. Поэтому в течение достаточно длительного времени основным агентом мобилизации урана пород является растворенный в воде кислород.

Ключевые слова: уранинит, растворенный кислород, окислительно-восстановительный минеральный буфер, кинетика растворения, формы нахождения

DOI: 10.31857/S0016752522090035

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические свойства урановых минералов, а также U-содержащих водных частиц, включая комплексные частицы, изучены в широком диапазоне температур, давлений и окислительно-восстановительных условий (Grente et al., 2004; Guillaumont et al., 2003). Эти данные являются хорошей основой для геохимического моделирования. Для термодинамического моделирования поведения урана в окружающей среде и в геологических условиях наиболее предпочтительно использование данных (Shock et al., 1997), интегрированных в пакет SUPCRT92 (Johnson et al., 1992; Oelkers et al., 1995). Эти величины были получены на основе фундаментальных экспериментальных результатов и обработаны с использованием уравнения состояния HKF (Helgeson, Kirkham, Flowers) (Helgeson et al., 1981). Они обеспечивают возможность адекватного описания урановых равновесий в многокомпонентных гетерогенных геохимических системах в диапазоне от низкотемпературных до гидротермальных условий.

Принципиальная концепция распределения форм нахождения урана при его умеренных концентрациях (не учитывая коллоиды) в системе грунтовые воды–порода следующая: основными водными формами урана даже при относительно восстановительных условиях являются, в зависимости от кислотности и содержания растворенной CO_2 , различные карбонатные и гидроксидные комплексы UO_2^{2+} , которые находятся в равновесии с более восстановленными твердыми оксидами $\text{UO}_{2.0}$ – $\text{UO}_{2.25}$ – $\text{UO}_{2.33}$ в зависимости от окислительно-восстановительных условий. В современной литературе имеется довольно много публикаций по термодинамическому моделированию мобилизации урана из пород природными водами. Например, в работе (Малов и др., 2017) приведены результаты расчета форм нахождения урана в природных водах района Ломоносовского месторождения алмазов. В работе (Dutova et al., 2017) представлены результаты термодинамического моделирования системы U-содержащие гранитоиды – подземные воды, приведены расчетные оценки содержания урана в водном рас-

Таблица 1. Химический состав воды из четвертичного водоносного горизонта изучаемой территории

| Компонент | Содержание, мг/л (Malov, 2018; Малов и др., 2009) | Содержание, моль/кг H ₂ O (пересчет авторов) |
|-------------------------------|--|--|
| Ca ²⁺ | 66.5 | 0.0017 |
| Mg ²⁺ | 33.6 | 0.0014 |
| Na ⁺ | 9.15 | 0.0004 |
| K ⁺ | 2.28 | 0.000058 |
| HCO ₃ ⁻ | 353 | 0.006 |
| SO ₄ ²⁻ | 26.3 | 0.00028 |
| Cl ⁻ | 3.26 | 0.000093 |
| O ₂ aq | 1.8 | 0.00005625 |

творе в зависимости от общей солености воды и степени вторичного преобразования породы при различных заданных парциальных давлениях CO₂ и различных Eh.

Химические равновесия в низкотемпературных природных водах вполне корректно описываются равновесной термодинамикой. Однако гетерогенные химические реакции растворения минералов при низких температурах протекают довольно медленно и с разной скоростью (Brantley, 2004). Это определяет постепенную эволюцию кислотно-основного и окислительно-восстановительного потенциалов, от которых и зависит концентрация урана в водном растворе. В настоящем исследовании нами проведено моделирование химической эволюции системы вода-урансодержащая порода с учетом скорости растворения минералов.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ

Мезенская синеклиза расположена на севере Русской плиты, ограничена на западе Балтийским щитом, на востоке – Канинско-Тиманским складчатым поясом, на юге через Среднерусский авлакоген сочленяется с Московской синеклизой. В осадочном чехле Мезенской синеклизы присутствуют образования среднего и верхнего рифея, верхнего венда, палеозоя, мезозоя и кайнозоя. Мощность осадочного чехла значительно снижается вблизи побережья Белого моря. Здесь вендские отложения залегают на глубине от 0 до 50–300 м (Малов, 2004). В составе вендских отложений выделяют усть-пинезскую, мезенскую и падунскую свиты. Падунская свита состоит в основном из песчаников и алевролитов с прослоями аргиллитов. Отложения палеозоя, мезозоя и кайнозоя в западной части Мезенской синеклизы имеют небольшую мощность либо отсутствуют.

Источниками урана Мезенской синеклизы являются, вероятно, породы Балтийского щита. В настоящее время в пределах Карельской урановой провинции открыто 8 небольших месторождений урана, свыше 200 рудопроявлений и несколько тысяч точек урановой минерализации (Металлогения..., 1999). Высокие содержания урана отмечаются в породах и подземных водах венда падунской свиты.

В гидрогеологическом отношении изучаемая территория относится к Северо-Двинскому артезианскому бассейну (Петров, Семенчук, 2017). Рассматриваемая нами часть разреза относится к зоне активного водообмена. Время полного водообмена здесь составляет 100–1000 лет (Малов, 2004).

Изучение поведения урана в подземных водах падунской свиты венда является актуальной задачей, поскольку эти воды могут использоваться в питьевых и бальнеологических целях. Кроме этого, на изучаемой территории ведется разработка полезных ископаемых карьерным методом, которая приводит к изменению гидродинамического режима подземных вод зоны активного водообмена. Это может быть следствием откачки вод из карьеров и скважин. При вскрышных работах происходит обнажение горных пород, они становятся доступны для воздействия атмосферным осадкам и воздуху. В совокупности эти условия интенсифицируют протекание процессов взаимодействия воды и горных пород.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

В качестве данных об исходном химическом составе воды использован состав подземных вод четвертичного водоносного горизонта изучаемого района. Подземные воды этого горизонта являются ультрапресными с величиной pH 7.8, имеют гидрокарбонатный кальциево-магниевый состав. Для целей моделирования химические концентрации растворенных частиц (Malov, 2018), включая

Таблица 2. Модельный минеральный состав образца зеленовато-серых алевролитов падунской свиты венда Мезенской синеклизы

| Минерал | Весовые % | Моль/кг породы |
|-----------------|-----------|----------------|
| Кварц | 65.95 | 10.991 |
| Микроклин | 0.92 | 0.0331 |
| Альбит | 0.49 | 0.02644 |
| Мусковит | 11.38 | 0.331 |
| Каолинит | 13.39 | 0.519 |
| Флогопит | 4.65 | 0.112 |
| Гематит | 1.99 | 0.124 |
| Хлорит (дафнит) | 0.54 | 0.00821 |
| Кальцит | 0.70 | 0.0696 |
| Уранинит | 0.00035 | 0.000058 |

концентрацию растворенного кислорода $O_{2\text{aq}}$ (Малов и др., 2009), мы пересчитали в моляльности (табл. 1).

За исходную вмещающую породу принят состав зеленовато-серых алевролитов падунской свиты венда. Эта свита частично состоит из алевролитов, но в нашей модели мы приняли весь состав свиты за алевролиты, поскольку целью нашей работы было изучение поведения урана, а именно условий его мобилизации из пород, форм нахождения в воде и трансформации минералов. Мы выбрали зеленовато-серый алевролит, характеризующийся более высокими, по сравнению с красноцветными алевролитами, содержаниями урана. Это, по-видимому, свидетельствует о его меньшей проницаемости и преобразованности.

С использованием данных рентгенофазового анализа химический состав зеленовато-серых алевролитов (Malov, Zykov, 2020) был пересчитан в минеральный (табл. 2). Содержание урана в породе определено альфа-спектрометрическим методом. Полагалось, что он находится в виде рассеянного уранинита (β - UO_2 cr).

Для целей моделирования размер зерен всех минералов был принят равным 0.1 мм, степень доступности поверхности зерен минералов фильтрующейся подземной воде $F = 0.001$.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе предпринята попытка рассчитать перераспределение урана между водным раствором и алевролитом в верхних участках разреза падунской свиты. Обычно при термодинамическом моделировании подобных систем полагается, что насыщенная концентрация урана в водном растворе определяется окислительно-восстановительным минеральным буфером вмещающих пород (в нашем случае равновесием железистый хлорит-гематит). Однако, в условиях достаточно

низких температур и быстрого водообмена, химическое равновесие между подземной водой и породой, по-видимому, не успевает установиться. Поэтому помимо расчета равновесного состава системы вода–исходный алевролит, мы использовали равновесно-кинетическую модель взаимодействий, учитывающую величины скоростей растворения различных минералов, зависящие от температуры, кислотности водного раствора и степени насыщения раствора относительно этих минералов.

Примененная здесь равновесно-кинетическая модель необратимых химических взаимодействий в системе раствор-порода описана в (Мироненко, Золотов, 2012; Zolotov, Mironenko, 2007). Модель основана на принципе частичного равновесия (Helgeson et al., 1968), который сводится к следующим допущениям: (1) образование вторичных минералов осуществляется через стадию растворения первичных, (2) все компоненты раствора находятся в равновесии друг с другом, (3) осаждение вторичных минералов контролируется растворимостью минералов и происходит быстрее, чем растворение минералов, которое является лимитирующим этапом в процессе. Другими словами, состав раствора определяется скоростью растворения первичных и вторичных минералов, равновесием между растворенными веществами и равновесием между растворенными веществами и вновь осажденными твердыми веществами. Таким образом, инконгруэнтное растворение минералов описывается через конгруэнтное растворение первичных минералов и осаждение вторичных минералов. На каждом временном шаге минеральная ассоциация состоит из неизменных первичных минералов, ранее образованных вторичных фаз и вновь выпавших минералов, находящихся в равновесии с раствором.

Моделирование заключается в последовательном расчете серии частичных равновесий в системах, валовый химический состав которых рассчитывается из состава водного раствора на предыдущем временном шаге с учетом масс и состава минералов, растворившихся в течение данного шага за время Δt . Кинетика растворения большинства минералов при постоянном рН достаточно хорошо описывается реакциями псевдо-нулевого порядка (Brantley, 2004) с соответствующим замедлением при приближении к насыщению (Lasaga, 1981). Для того, чтобы изменение рН в течение каждого шага по времени не приводило к существенным изменениям в скоростях растворения, продолжительность временного шага Δt должна быть достаточно малой, в ходе расчётов она регулируется автоматически.

Равновесно-кинетическая модель реализована на основе комплекса GEOCHEQ_M (Мироненко и др., 2008). Основу базы термодинамических

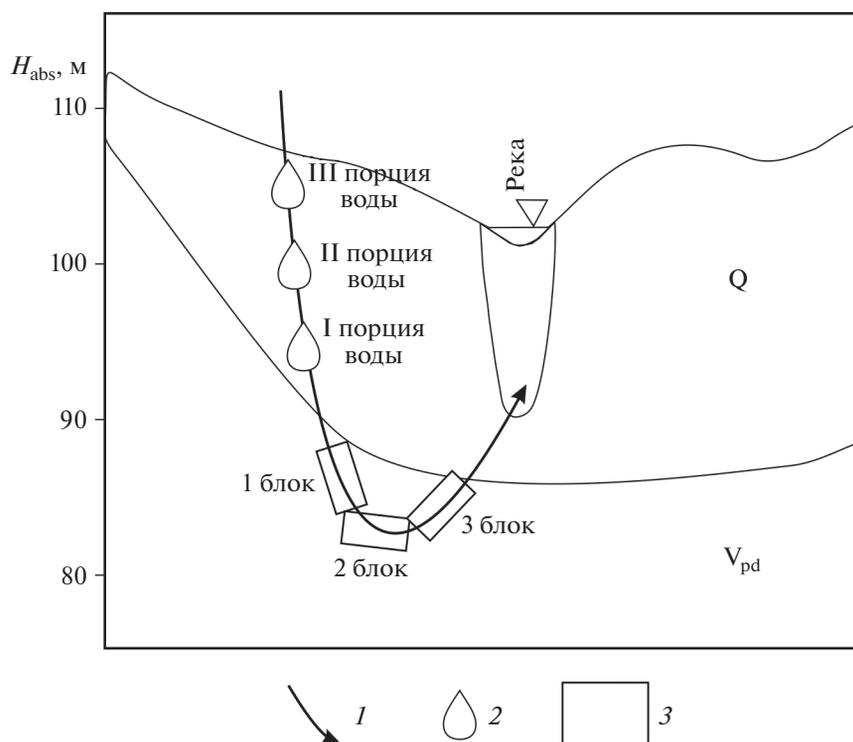


Рис. 1. Схема проведения расчетов. Условные обозначения: 1 – направление движения воды в зоне активного водообмена, 2 – порции воды, поступающие из четвертичного горизонта, 3 – последовательные блоки породы.

данных составляет известная база SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) с многочисленными дополнениями. Для наиболее важных силикатов, алюмосиликатов, карбонатов, оксидов, гидроксидов в ней также содержатся значения кинетических параметров для расчета скоростей конгруэнтного растворения минералов в зависимости от pH для 25°C, а также энергии активации этих реакций. Для расчета скорости растворения гематита в этой работе использованы кинетические константы гематита. Для оксидов урана и гематита были взяты кинетические уравнения конгруэнтного растворения в близонейтральных растворах из компиляции (Palandri, Kharaka, 2004):

$$r = K_{neutral}^{298.15K} e^{\frac{-E_{neut}}{R\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)}}$$

где r – скорость растворения, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Для оксидов урана $K_{neutral}^{298.15K} = -7.98$, $E_{neut} = 32.0 \text{ kJ/mol}$ и для гематита $K_{neutral}^{298.15K} = -7.94$, $E_{neut} = 86.5 \text{ kJ/mol}$. При этом полагалось, что оксиды урана растворяются конгруэнтно, а последующее окисление или восстановление урана в растворе происходит достаточно быстро.

Кинетические данные растворения кварца взяты из (Brady, Walther, 1990), для хлорита и иллита из (Алексеев, 2007), для альбита и микроклина из (Brantley, 2004; Blum, Stillings, 1995), для му-

сковита и биотита аппроксимированы из (Алексеев, 2005), для каолинита из (Алексеев, 2005), для кальцита из (Покровский и др., 2009).

СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ РАССЧЕТОВ

Моделирование проведено по следующему сценарию. Нисходящий поток пресных метеорных вод из четвертичного горизонта дискретными порциями поступает в падунскую свиту. Ее верхняя часть была схематично разделена на три последовательных блока. Соотношение вода/порода, исходя из значений активной пористости 10%, было принято равным 1 : 10. Рассчитывалось взаимодействие каждого блока породы с тремя последовательными порциями воды. Каждая порция находилась в каждом блоке 100 лет, химически взаимодействуя с породой, затем замещалась следующей порцией, а сама вытеснялась в следующий блок. Таким образом, продолжительность взаимодействия воды с породой в каждом блоке составляла 300 лет, или всего, отсчитывая от начала взаимодействий в первом блоке, около 500 лет. По оценке (Малов, 2004) полный водообмен в рассматриваемой зоне может происходить в пределах 1000 лет. Схема расчетов приведена на рис. 1. Моделирование проведено для пластовой температуры 4°C (Malov, 2018).

Таблица 3. Рассчитанный равновесный минеральный состав

| Минерал | Моли |
|-------------------------|----------|
| Дафнит | 0.0082 |
| Иллит | 0.53 |
| Клинохлор | 0.051 |
| Кальцит | 0.071 |
| Каолинит | 0.35 |
| UO _{2.25} (cr) | 0.000058 |
| Кварц | 10.9 |
| Альбит | 0.025 |
| Гетит | 0.22 |

В качестве возможных твердых фаз рассматривались 17 минералов: альбит, аннит, кальцит, клинохлор, дафнит, гетит, магнетит, микроклин, мусковит, флогопит, иллит, кварц, каолинит, уранинит, β -UO_{2.25}, β -UO_{2.333}, β -UO_{2.666}.

В водном растворе рассматривались 69 частиц: H₂O(aq), OH⁻, H⁺, H₂(aq), O₂(aq), HCO₃⁻, CO₃⁻², CO₂(aq), CH₄(aq), SO₄⁻², HSO₄⁻, HS⁻, H₂S(aq), Cl⁻, Ca⁺², CaOH⁺, CaHSiO₃⁺, CaCl⁺, CaHCO₃⁺, CaCO₃(aq), Mg⁺², MgHCO₃⁺, MgHSiO₃⁺, MgOH⁺, MgCl⁺, Na⁺, K⁺, SiO₂(aq), HSiO₃⁻, Al⁺³, AlO⁺, AlO₂⁻, AlOH⁺², HAlO₂(aq), Fe⁺³, FeCl⁺², FeO⁺, FeO₂⁻, FeOH⁺², HFeO₂(aq), Fe⁺², FeCl⁺, FeCl₂(aq), FeO(aq), FeOH⁺, HFeO₂⁻, UO₂CO₃(aq), UO₂(CO₃)₂⁻², UO₂(CO₃)₃⁻⁴, UO₂SO₄(aq), UO₂⁺², UO₃(aq), UO₄⁻², HUO₄⁻, UO₂OH⁺, UO₂(OH)₃⁻, UO₂(OH)₂⁻², (UO₂)₂OH⁺³, U⁺⁴, UO⁺², UO₂(aq), HUO₃⁻, UOH⁺³, HUO₂⁺, UO₂⁺, UO₃⁻, UO₂OH(aq), HUO₂(aq), UOH⁺².

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Равновесное моделирование

Вначале мы рассчитали равновесный состав системы, соответствующей 1 кг исходного алевролита плюс 1 кг воды из четвертичного водоносного горизонта. Для равновесного моделирования был использован программный комплекс GEOCHEQ (Мироненко и др., 2008). Равновесия в нем рассчитываются методом минимизации свободной энергии Гиббса системы.

Рассчитанная равновесная минеральная ассоциация (табл. 3) отличается от исходного минерального состава (табл. 2).

Основные изменения следующие: иллит и клинохлор образовались вместо микроклина, мусковита и флогопита, количество каолинита уменьшилось, вместо гематита образовался гетит. Уранинит преобразовался в UO_{2.25}(cr). Количество альбита незначительно уменьшилось.

Что касается водного раствора, то его минерализация существенно не изменилась. Несколько уменьшилось содержание кальция, возросла концентрация натрия. Концентрация урана составила 1.26×10^{-8} моль/кг H₂O (3 мкг/л).

Равновесно-кинетическое моделирование

Что касается равновесно-кинетического моделирования, то вследствие очень малых скоростей взаимодействия минералов с водным раствором рассчитанный макроминеральный состав вмещающей породы практически не изменяется. Например, исходное содержание железистого хлорита дафнита в неизменной породе составляло 0.008214 моль/кг, а его рассчитанное количество в первом блоке породы после прохождения трех порций раствора составило 0.008210 моль/кг. Количество кальцита в этом же блоке увеличилось от 0.069643 до 0.070036 моль/кг. Изменения в содержаниях таких минералов как каолинит, кварц, мусковит, альбит, микроклин, флогопит, гематит еще менее заметны. Среди новообразованных минералов следует отметить иллит в количестве 0.0000015 моль/кг. Несмотря на явно завышенную скорость растворения гематита (мы брали кинетические константы для гетита), его влияние на окисление урана меньше, чем влияние растворенного кислорода. Его количество, за счет окисления дафнита, увеличилось незначительно — от 0.124375 до 0.124450 моль/кг.

Изменение содержания урана в растворе (рис. 2) и породе (рис. 3) проявлено более заметно. Основным фактором окисления урана выступает растворенный в воде кислород (рис. 2а–2в). Рассчитанное содержание урана в водном растворе возрастало в каждой порции воды до 1.13×10^{-4} моль/кг H₂O (27 мг/л) до тех пор, пока не был израсходован растворенный кислород. В каждой новой порции воды максимальная концентрация урана достигается несколько позже, чем в предыдущей. Далее концентрация урана начинает плавно падать, но остается достаточно высокой; при этом, на фоне продолжающегося растворения уранинита, в породе появляется новый минерал урана — β -UO_{2.25} (рис. 3).

Практически весь уран в растворе находится в виде U(VI). Основными его формами являются карбонатные комплексы уранила (рис. 2г–2е). Доля UO₂(CO₃)₃⁻⁴ составляет около 0.79 от общего содержания урана. Доля комплекса UO₂(CO₃)₂⁻²

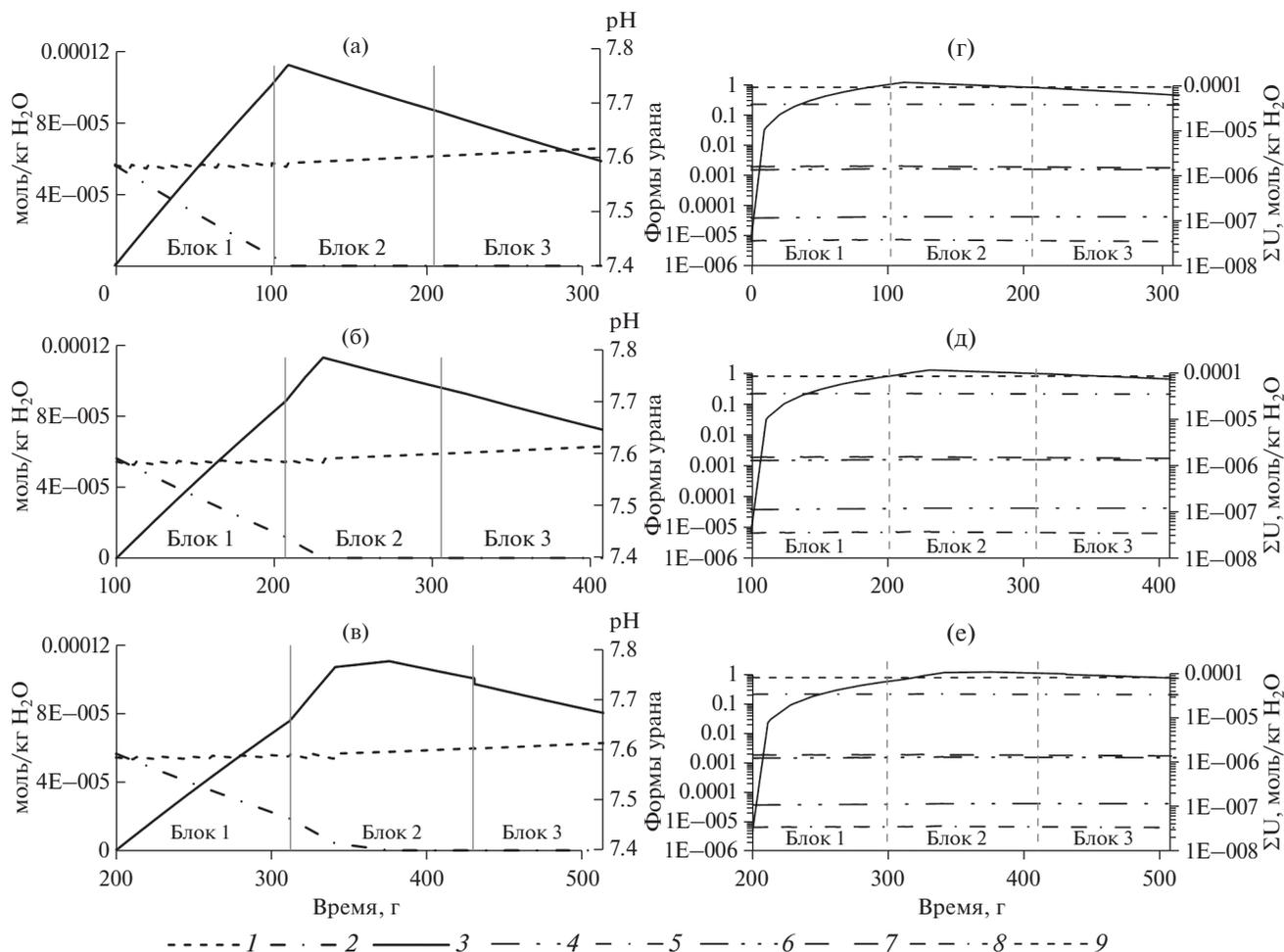


Рис. 2. Рассчитанное изменение концентрации урана, растворенного кислорода, величины pH и форм нахождения урана в первой (а, г), второй (б, д) и третьей (в, е) порциях воды во времени по мере фильтрации. Условные обозначения: 1 – pH, 2 – O₂(aq), 3 – ΣU(aq), 4 – HUO₄⁻, 5 – UO₂(CO₃)₂²⁻, 6 – UO₃(aq), 7 – UO₂CO₃(aq), 8 – UO₂OH⁻, 9 – UO₂(CO₃)₃⁴⁻.

Таблица 4. Равновесный состав раствора

| Компонент | Содержание, моль/кг H ₂ O | Содержание, мг/л |
|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| Ca ²⁺ | 0.000148 | 5.9 |
| Mg ²⁺ | 0.00146 | 35.04 |
| Na ⁺ | 0.00188 | 43.2 |
| K ⁺ | 0 | 0 |
| HCO ₃ ⁻ | 0.00428 | 261 |
| SO ₄ ²⁻ | 0.000329 | 31.6 |
| Cl ⁻ | 0.00009 | 3.2 |
| Fe | 6.25 × 10 ⁻⁹ | 0.00035 |
| U | 1.26 × 10 ⁻⁸ | 3 × 10 ⁻³ |

составляет 0.20–0.22. Комплексы UO₂(CO₃)aq и UO₃aq составляют 0.0017–0.0019 и 0.0014–0.0016 соответственно. Другие комплексы имеют резко подчиненное значение. Распределение урана по формам практически не изменяется в ходе взаимодействия.

Макрокомпонентный состав воды изменяется слабо. Она остается гидрокарбонатной кальциево-магниевой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное равновесно-кинетическое моделирование показывает, что в условиях достаточно быстрой фильтрации холодных метеорных вод через уранинит-содержащие породы существенное накопление урана в воде происходит до тех пор, пока в растворе есть растворенный кисло-

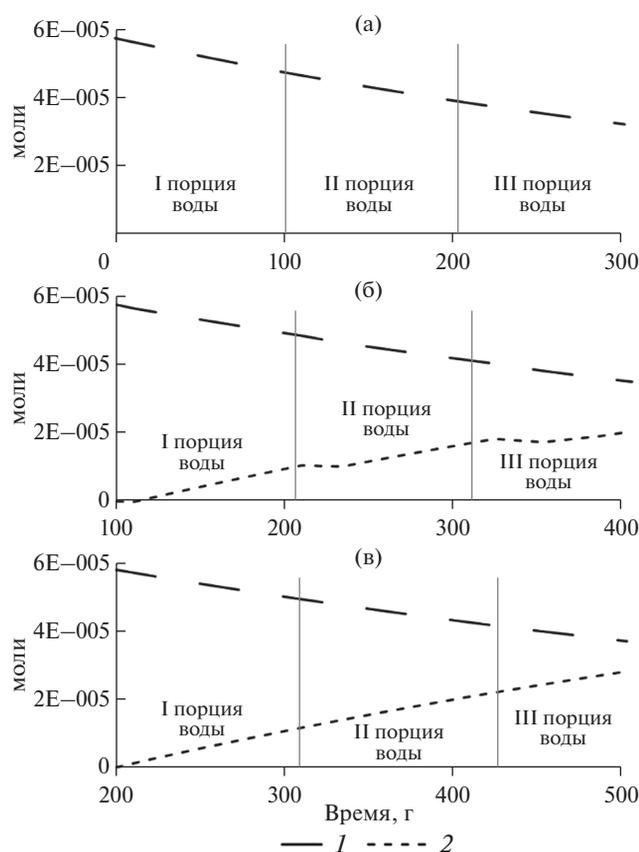


Рис. 3. Растворение уранинита (1) и осаждение β - $\text{UO}_{2.25}$ (2) в первом (а), втором (б) и третьем (в) блоках породы во времени.

род. В отсутствии растворенного кислорода уранинит продолжает растворяться, хотя и в меньшей степени и частично переоткладывается в виде β - $\text{UO}_{2.25}$. Равновесный расчет показал, что минеральной ассоциации гематит–дафнит парагенен β - $\text{UO}_{2.25}$. Вследствие низких скоростей растворения гематита, Fe(II)-содержащих алюмосиликатов и уранинита, а также большей растворимости более окисленных оксидов урана, приближение к равновесию в отношении урана начинает заметно проявляться лишь после прекращения стадии конгруэнтного растворения уранинита и истощения растворенного кислорода. Сравнение результатов равновесного и равновесно-кинетического моделирования показало, что для изучаемых условий учет скорости растворения минералов является необходимым условием для адекватного описания химических взаимодействий, протекающих в далекой от равновесия системе.

Изменения гидродинамического режима, происходящие вследствие активной разработки месторождений алмазов, заключаются в ускорении водообмена в верхней зоне разреза. Иными словами, будет происходить более интенсивное про-

мывание пород, которое будет способствовать мобилизации урана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-05-00045 и Министерства образования и науки РФ (проект № АААА-А19-119011890018-3). Работа в части пополнения базы данных GECHEQ_M кинетическими константами выполнена по госзаданию лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А., Букаты М.Б., Зверев В.П., Мироненко М.В., Рыженко Б.Н., Чарыкова М.В., Чудаев О.В., Шварцев С.Л. (2005) Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода. Том 1. Система вода–порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Новосибирск: изд-во СО РАН, 244 с.
- Алексеев В.А. (2007) Уравнения скоростей реакций растворения монтмориллонита, иллита и хлорита. *Геохимия*. (8), 842-853.
- Alekseyev V.A. (2007) Equations for the dissolution reaction rates of montmorillonite, illite, and chlorite. *Geochem. Int.* **45** (8), 770-780.
- Малов А.И. (2004) Взаимодействие вода–порода в песчано-глинистых отложениях венда Мезенской синеклизы. *Литология и полезные ископаемые*. (4), 401-413.
- Малов А.И., Киселев Г.П., Рудик Г.П., Зыков С.Б. (2009) Изотопы урана в подземных водах Мезенской синеклизы. *Водные ресурсы*. **36**(6), 711-721.
- Малов А.И., Сидкина Е.С., Рыженко Б.Н. (2017) Модель месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова как системы “вода–порода”: формы миграции, насыщенность подземных вод относительно породообразующих и рудных минералов, экологическая оценка качества вод. *Геохимия*. (12), 1128-1140.
- Malov A.I., Sidkina E.S., Ryzhenko B.N. (2017) Model of the Lomonosov diamond deposit as a water–rock system: Migration Species, Groundwater Saturation with Rock-Forming and Ore Minerals, and Ecological Assessment of Water Quality. *Geochem. Int.* **55**(12), 1118-1130.
- Металлогения Карелии (1999) / Под ред. С.И. Рыбакова, А.И. Голубева. Петрозаводск: изд-во КарНЦ РАН, 310.
- Мироненко М.В., Мелихова Т.Ю., Золотов М.Ю., Ак-инфиев Н.Н. (2008) GECHEQ_M – комплекс для термодинамического и кинетического моделирования геохимических процессов в системе вода–порода–газ. Версия 2008. *Вестник ОНЗ РАН*.
- Мироненко М.В., Золотов М.Ю. (2012) Равновесно-кинетическая модель взаимодействий вода–порода. *Геохимия*. (1), 3-9.
- Mironenko M.V., Zolotov M.Y. (2012) Equilibrium-kinetic model of water-rock interaction. *Geochem. Int.* **50**(1), 1-7.
- Петров В.В., Семенчук А.А. (2017) Эколого-гидрогеохимические условия Северо-Двинского бассейна подземных вод. *Региональная геология и металлогения*. **71**, 84-92.

- Blum A.E., Stillings L.L. (1995) Feldspar dissolution kinetics. *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Rev. Mineral. Geochem* Ed. A.F. White and S.L. Brantley. **31**, 291-351.
- Brady P.V., Walther J.V. (1990) Kinetics of quartz dissolution at low temperatures. *Chem. Geol.* **82**, 253-264.
- Brantley S.L. (2003) Reaction kinetics of primary rock-forming minerals under ambient conditions. *Treatise on Geochemistry*. Ed. H.D. Holland. Amsterdam: Elsevier, 73-117.
- Dutova E.M., Nikitenkov A.N., Pokrovskiy V.D., Banks D., Frengstad B.S., Parnachev V.P. (2017) Modelling of the dissolution and reprecipitation of uranium under oxidising conditions in the zone of shallow groundwater circulation. *J. Environ. Radioact.* **178**, 63-76.
- Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H. (2004). *Chemical Thermodynamics of Uranium* (reprint) Ed. H. Wanner and I. Forest. Paris: OECD Nucl. Energy Agency, 735.
- Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D.A., Rand M.H. (2003) *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium, and Technetium. Chemical Thermodynamics 5* Amsterdam: Elsevier, 918.
- Helgeson H.C., Brown T.H., Nigrini A., Jones T.A. (1970) Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **3**, 569-592.
- Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. (1981) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C. *Am. J. Sci.* **281**, 1249-1516.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers and Geosciences.* **18**(7), 899-947.
- Lasaga A.C. (1981) Transition state theory. *Rev. Miner.* **8**, 135-169.
- Malov A.I. (2018) Evolution of groundwater chemistry in coastal aquifers of the south-eastern White Sea area (NW Russia) using ^{14}C and ^{234}U – ^{238}U dating. *Sci. Total Environ.* 616-617, 1208–1223.
- Malov A.I., Zykov S.B. (2020) Study of the Mobilization of Uranium Isotopes in a Sandstone Aquifer in Combination with Groundwater Data. *Water.* **12**, 112.
- Oelkers E.H., Helgeson H.C., Shock E.L., Sverjensky D.A., Johnson J.W., Pokrovskii V.A. (1995) Summary of the Apparent Standard Partial Molal Gibbs Free Energies of Formation of Aqueous Species, Minerals, and Gases at Pressures 1 to 5000 Bars and Temperatures 25 to 1000°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **24**(4), 1401-1560.
- Palandri J., Kharaka Y. (2004) *A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling*. U.S. Geological Survey: Menlo Park, California, 64.
- Pokrovsky O.S., Golubev S. V., Schott J., Castillo A. (2009) Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150°C and 1 to 55 atm. pCO_2 . *Chem. Geol.* **265**(1), 20-32.
- Shock E.L., Sassani D.C., Betz H. (1997) Uranium in geologic fluids: Estimates of standard partial molal properties, oxidation potentials, and hydrolysis constants at high temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**(20), 4245-4266.
- Zolotov M.Y., Mironenko M.V. (2007) Timing of acid weathering on Mars: A kinetic-thermodynamic assessment. *J. Geophys. Res.: Planets* 112.

ФЛЮИДНАЯ ЭМИССИЯ МЕТАНА ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЭСТУАРИЯ РЕКИ ЧЕРНОЙ (СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ РЕГИОН, КРЫМ)

© 2022 г. Т. В. Малахова^а *, А. И. Мурашова^а

^аИнститут биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН, проспект Нахимова, 2, Севастополь, 299011 Россия

*e-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 14.10.2021 г.

Принята к публикации 15.10.2021 г.

В четырех районах эстуарной зоны реки Черной ловушечным методом проведены измерения потоков флюидной метановой разгрузки из донных осадков. Станции отбора характеризовались различными гидролого-гидрохимическими условиями: пробы воды отличались соленостью, содержанием в ней биогенных элементов азотного и фосфорного комплексов (NO_2^- от 12.2 до 29 мкг л⁻¹; NO_3^- от 294 до 869 мкг л⁻¹; NH_4^+ от 57.9 до 130 мкг л⁻¹; H_2PO_4^- от 28.2 до 127.8 мкг л⁻¹), и геохимическими характеристиками донных отложений. Уменьшение содержания CH_4 в донных осадках и воде так же, как минеральных форм азота и фосфора, пористости и влажности осадка происходило против градиента солености – в направлении от истока реки к устью. Концентрация CH_4 в толще донных осадков на солонатоводных ст. 1 и ст. 2 была на 2 порядка ниже по сравнению с пресноводными ст. 3 и ст. 4, где достигала 1.1 ммоль дм⁻³. Содержание CH_4 в поровой воде донных осадков не превышало рассчитанные значения растворимости (от 1.53 до 1.68 ммоль л⁻¹). Диапазон средних концентраций CH_4 в воде на исследованных станциях составлял от 285 до 813 нмоль л⁻¹. В воде отмечен колебательный характер изменения концентраций CH_4 , что предположительно связано с волновыми процессами в эстуарии. Тренд изменения концентрации CH_4 во флюидных ловушках во времени соответствовал линейной зависимости. Для ст. 3 и ст. 4, расположенных выше по течению р. Черной, рассчитанный флюидный поток из дна составил 4 и 293 ммоль м⁻² сут⁻¹ соответственно. Более низкие потоки были получены для солонатоводных ст. 1 и ст. 2 (0.3 и 0.4 ммоль м⁻² сут⁻¹), что, вероятно, связано с жизнедеятельностью метанотрофных бактерий, где в верхнем слое донных осадков при наличии сульфат-иона осуществляется окисление метана.

Ключевые слова: метан, флюидные потоки, растворимость, газовые ловушки, эстуарий реки Черной, Севастопольская бухта

DOI: 10.31857/S0016752522080040

ВВЕДЕНИЕ

Оценка эмиссии природных парниковых газов является одним из важных вопросов в контексте проблемы глобального потепления климата. Особый интерес представляет изучение флюидных потоков из толщи осадков для определения их вклада в общий поток растворенных средообразующих газов и влияния на биологические и геохимические процессы на границе раздела сред. Количественные данные о поступлении метана из донных осадков в виде флюидной разгрузки или диффузионных потоков в настоящее время недостаточно полны, особенно это касается прямых *in situ* измерений (Torres et al., 2002; Linke et al., 2005; Малахова и др., 2020а).

Для оценки потоков растворенных газов из донных отложений многие исследователи используют расчетные методы на основе данных о

концентрациях CH_4 в донных осадках и придонном слое воды (Luff, Wallmann, 2003; Riedinger N., 2010; Treude et al., 2003; Малахова и др., 2012). Показано, что расчетные методы имеют ряд недостатков по сравнению с контактными, т. к. не учитывают всего комплекса параметров, которые могут влиять на искомую величину: изменчивость потоков во времени, пульсирующий характер газовыделений и биологические фильтры на границе дно-вода. Тогда как метод ловушек, как *in situ* метод, позволяет получить результирующую величину потока, которая суммирует все процессы метанового цикла, такие как молекулярный перенос, микробные процессы поглощения и продукции на границе раздела сред (Abril, 2002; Zhang et al., 2008; Sansone, 1998; Малахова и др., 2020а).

Ранее в Севастопольской акватории диффузионные потоки метана из дна были получены

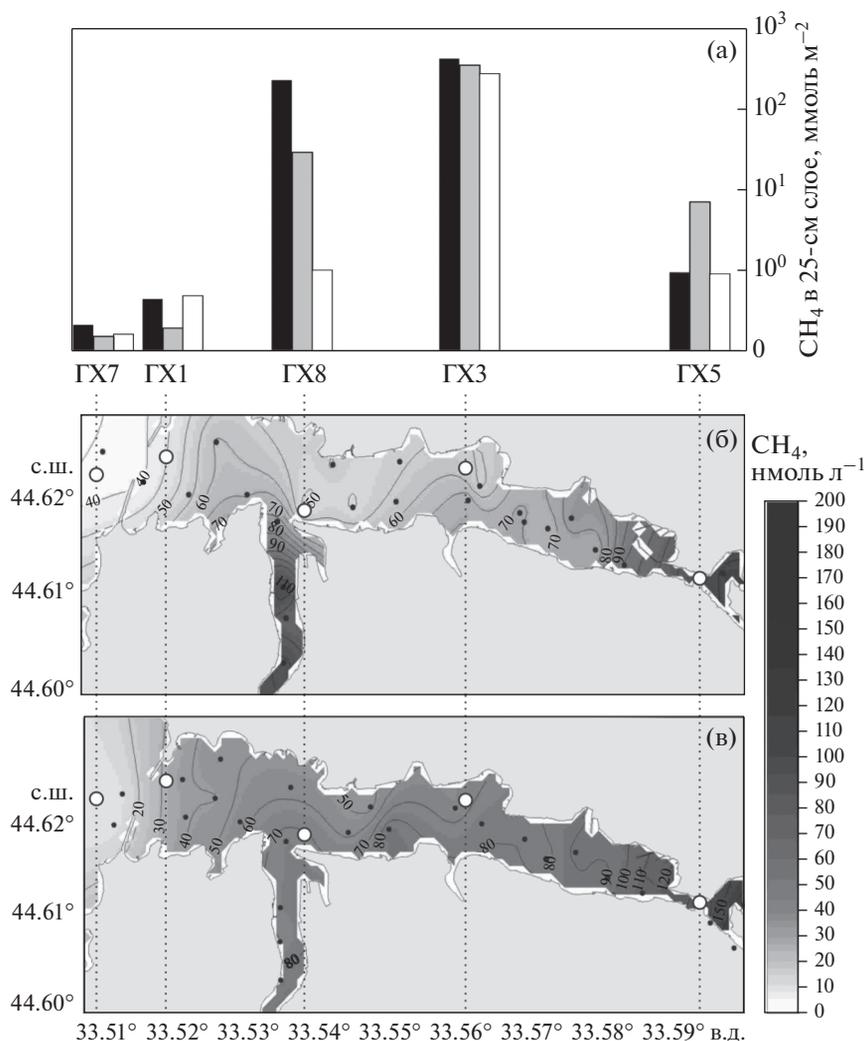


Рис. 1. Содержание метана в донных осадках в феврале (черные столбцы), мае (серые столбцы) и октябре (белые столбцы) 2016 г. (а); (Малахова и др., 2018); распределение метана в поверхностном слое воды Севастопольской бухты в августе 2017 г. (б) и в феврале 2018 г. (в) (Малахова и др., 2020б). Кружками отмечены районы отбора донных осадков.

расчетным методом (Малахова и др., 2012). Было показано, что потоки направлены из донных отложений в воду: для открытых районов они не превышали $1.5 \text{ мкмоль м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$, для внутренней части бухты величины потока изменялись от 10 до $544 \text{ мкмоль м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ (Малахова и др., 2012).

Исследования содержания метана в поверхностном слое воды Севастопольской бухты показали, что во все сезоны в кутовой части бухты наблюдались повышенные концентрации, которые осенью достигали 200 нмоль л^{-1} (рис. 1б, 1в) (Малахова и др., 2020б). Такое распределение типично для акваторий эстуарного типа, к которым также относится Севастопольская бухта (Малахова и др., 2020б). Считается, что для мелководных районов на содержание метана в воде значительное влияние могут оказывать его потоки из донных осадков (Borges et al., 2018; Малахова и др., 2020г; Ма-

лахова и др., 2012). Однако содержание метана в донных осадках показало, что максимальные концентрации определены в центральной части бухты, тогда как в месте впадения реки значения были на несколько порядков ниже во все сезоны года (рис. 1а) (Малахова и др., 2018). Это свидетельствует о том, что высокие концентрации метана в воде кутовой части бухты могут быть обусловлены поступлением с водой реки Черной.

В зонах эстуарного типа биогеохимические процессы трансформации веществ и формирование определенного гидрохимического режима протекают не равномерно, а локализуются в активных зонах, слоях или активных поверхностях, получивших название геохимических барьерных зон (Перельман, 1961). Как показано в работе (Орехова, 2018) предполагаемая граница зоны биогеохимического барьера р. Черной находится на расстоянии 1.2 км от места впадения в бухту



Рис. 2. Карта-схема станций отбора проб и установки флюидных ловушек в зоне геохимического барьера р. Черной.

вверх по течению. Цель работы заключалась в оценке потоков флюидной метановой разгрузки ловушечным методом из осадков мелководных районов с различной геохимической обстановкой в зоне биогеохимического барьера р. Черной.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились 25 мая 2020 г. В направлении от устья вверх по течению р. Черной на 4 станциях были установлены флюидные ловушки (рис. 2). Расстояние между крайними станциями составляло около 1.5 км, соленость воды на станциях уменьшалась вверх по течению от 1 до 4 станции и была равна 14.7; 12.6; 3.9 и 0 PSU соответственно.

Ловушки представляли собой пластиковые цилиндрические контейнеры объемом 1.6 л с нижним открытым основанием, укомплектованные в верхней части шлангом и краном для отбора аликвоты воды (рис. 3). Ловушки были погружены открытым основанием в донные осадки, рабочий объем ловушки составлял 1 л. Для отбора аликвоты воды из ловушки к соединительному шлангу прикрепляли шприц объемом 60 мл, после чего кран открывали и проводили отбор 50 мл воды, которую тут же перемещали в две 25 мл виалы. Для всех ловушек первый пробоотбор был выполнен сразу после установки, затем еще 4 раза через каждый час. Таким образом, время экспозиции флюидных ловушек составило около 5 часов. Одновременно на каждой станции были отобраны фоновые пробы воды вне ловушки также в двух повторностях. Отбор проб донных осадков и придонной воды проводили на каждой станции акриловой грунтовой трубкой с вакуумным затвором. Керны донных осадков длиной до 13 см были

разрезаны послойно в полевых условиях при помощи поршневого экструдера и в каждом слое была отобрана проба донных осадков объемом 2.5 мл для определения концентрации метана.

Содержание CH_4 измерялось газохроматографическим методом после фазово-равновесной дегазации в ЦКП “Спектрометрия и Хроматография” ФИЦ ИнБЮМ на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой. Параметры хроматографической системы были следующими: температура испарителя 120°C , колонки – 50°C , детектора 200°C , газ носитель – азот. Ошибка определения метана не превышала 7%.

Флюидные потоки рассчитывали как отношение объема поступившего в ловушку газа за время экспозиции ловушки по формуле (1) (Abril, 2002; Zhang et al., 2008, Sansone, 1998, Малахова и др., 2020а).

$$F_{\text{CH}_4} = \frac{V_{\text{CH}_4}}{ST}, \quad (1)$$

где F_{CH_4} – поток флюидной разгрузки CH_4 (ммоль м^{-2} сут $^{-1}$); V_{CH_4} – объем CH_4 (ммоль); S – площадь сечения ловушки (1.3×10^{-3} м 2); T – время экспозиции (0.21 сут).

Объем газа рассчитывался по формуле (2):

$$V_{\text{CH}_4} = (C_{2\text{CH}_4} - C_{1\text{CH}_4})V_{\text{inst}}, \quad (2)$$

где $C_{2\text{CH}_4}$ – концентрация CH_4 в конечный момент (ммоль л $^{-1}$); $C_{1\text{CH}_4}$ – концентрация CH_4 в начальный момент (ммоль л $^{-1}$); V_{inst} – объем установки (л).

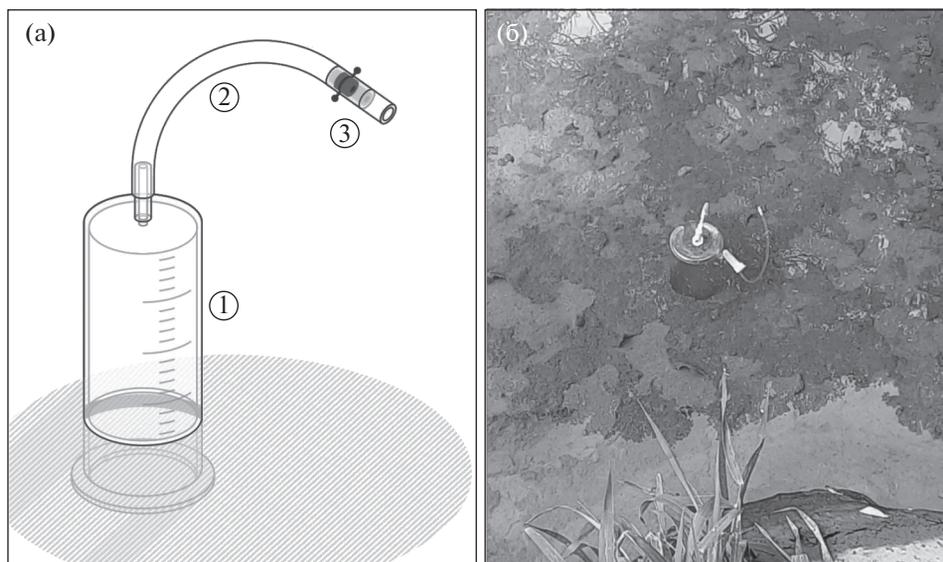


Рис. 3. Флюидная ловушка: (а) схема: 1 – цилиндрический контейнер, 2 – соединительный шланг, 3 – кран для отбора проб, (б) подводное фото установленной на ст. 4 ловушки (в верхней части ловушки собрался пузырьковый газ).

Время оборота метана рассчитывалось как отношение интегрального содержания метана в опробованном слое донных осадков к соответствующему флюидному потоку из дна (3):

$$T = \frac{V_{CH_4_{sed}}}{F_{CH_4}} \quad (3)$$

Растворимость метана в поровых водах оценивали из расчета коэффициента растворимости Бунзена, который зависит от температуры и солености окружающей среды (4):

$$\ln \beta = A_1 + A_2 \frac{100}{T} + A_3 \ln \frac{T}{100} + S \left[B_1 + B_2 \frac{T}{100} + B_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right], \quad (4)$$

где β – коэффициент Бунзена, мл мл⁻¹; T – температура воды, К; S – соленость воды, ‰; A и B – эмпирические коэффициенты.

В расчет растворимости метана также была введена поправка на давление *in situ* в соответствии с первым законом Генри. Соленость и температуру поровой воды для всех слоев исследованных колонок принимали равной значениям в придонной воде на соответствующих станциях.

Для сравнения с растворимостью метана в поровой воде ($C_{CH_4_{pw}}$) его концентрация в донных осадках ($C_{CH_4_{sed}}$) была пересчитана на объем поровой воды по формуле (5):

$$C_{CH_4_{pw}} = \frac{C_{CH_4_{sed}}}{\varepsilon} \quad (5)$$

Для этого была рассчитана пористость осадка ε (6):

$$\varepsilon = \frac{V_{pw}}{V_{sed}}, \quad (6)$$

где V_{pw} – объем, занимаемый поровой водой, л; V_{sed} – объем, занимаемый осадком, дм³.

Содержание биогенных элементов (NO_4^- , NO_3^- , NH_4^+ , $H_2PO_4^-$) в воде и соленость определяли в соответствии с опубликованными методиками (Руководство, 1977).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидро- и геохимические характеристики исследованных районов

По химическому составу вода р. Черной относится к гидрокарбонатному классу группы кальциевых ($HCO_3^- \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+}$) средней (0.3–0.5 г дм⁻³), иногда повышенной (>0.5–1.0 г дм⁻³) минерализации, слабощелочному (рН 6.8–8.5) типу (Овсяный, 2018).

Основные гидрохимические характеристики воды на исследованных станциях представлены в табл. 1. Изменение концентраций минеральных форм азота и фосфора по градиенту солености имеют сходный характер, уменьшаясь в направлении к устью. Исключение составляет ст. 3, на которой концентрации нитритных ионов, аммонийных и дигидрофосфат ионов (NO_2^- , NH_4^+ , $H_2PO_4^-$) значительно выше по сравнению как со ст. 2 так и ст. 4. Это может быть связано с допол-

Таблица 1. Содержание биогенных элементов в воде, соленость воды, влажность и пористость донных осадков на исследованных станциях в эстуарии р. Черной

| № ст | Координаты | Вода | | | | | Донные осадки | |
|------|--------------------------------|---|---|---|--|-----------|---------------|---------------|
| | | NO ₂ ⁻ , мкг л ⁻¹ | NO ₃ ⁻ , мкг л ⁻¹ | NH ₄ ⁺ , мкг л ⁻¹ | H ₂ PO ₄ ⁻ , мкг л ⁻¹ | S, PSU | влажность, % | пористость, % |
| 1 | 44°36'06.03 N 33°36'18.45 E | 12.2 | 294 | 85.6 | 28.2 | 14.7 | 49 | 63 |
| 2 | 44°36'00.94 N 33°36'21.66 E | 18.6 | 365 | 77.5 | 49.6 | 12.58 | 55 | 61 |
| 3 | 44°35'45.94 N 33°36'32.61 E | 29 | 682 | 130 | 127.8 | 3.98 | 68 | 78 |
| 4 | 44°36'06.03 N 33°36'18.45 E | 27.6 | 869 | 57.9 | 48.3 | 0 | 75 | 85 |

нительным источником поступления биогенных элементов, который расположен ниже по течению относительно ст. 4.

Температура воды на исследованных станциях составляла около 14°C. Пористость осадков изменялась от 63 до 85% (табл. 1) вверх по течению реки, что свидетельствует о изменении гранулометрического состава донных осадков. С удалением от устья реки осадки характеризовались большим содержанием мелкодисперсной фракции и большей обводненностью. Известно, что пористость и влажность осадка характеризует его гранулометрический состав (Гавшин, 1988). Осадки с высоким значением влажности (до 90 и более %) образованы, как правило, тонкодисперсной взвесью биогенного происхождения (например, фрагментами отмирающих планктонных организмов), и, наоборот, низкие значения влажности (менее 40%) характерны для крупнодисперсных донных осадков, сформированных литогенным материалом, поступающим в водоемы в результате эрозии береговой зоны и со склоновым стоком воды. Полученные в данной работе величины влажности донных осадков от 49 до 75% (табл. 1) имеют промежуточные значения, что может свидетельствовать о примерно равном содержании в них биогенной и литогенной фракции.

Метан в донных осадках

Концентрация CH₄ в толще донных осадков на ст. 1 и ст. 2 была на 2 порядка ниже по сравнению со значениями на ст. 3 и ст. 4, которые достигали 1.1 ммоль дм⁻³ (ст. 3 – горизонт 8 см, рис. 4). Рассчитанные значения интегрального содержания метана для верхних 12 см донных осадков составили 0.9; 0.4; 102 и 76 ммоль м⁻², соответственно для 1 – 4 ст. Проведенные ранее исследования в Севастопольской бухте также показали, что по содержанию CH₄ в толще донных осадков выде-

ляются 2 группы станций: с низким и высоким содержанием метана. К первой группе относятся станции в мористой и в устьевой части Севастопольской бухты, где концентрации не превышали 10 мкмоль дм⁻³, тогда как в центральной части бухты концентрации достигали 3.4 ммоль дм⁻³. Была показана зависимость концентрации CH₄ от содержания C_{орг} (Малахова и др., 2018).

Невысокие концентрации солоноватоводных ст. 1 и ст. 2 вероятно связаны с жизнедеятельностью метанотрофных бактерий, где при наличии сульфат-иона осуществляется сульфатзависимое окисление метана (Пименов и др., 2013; Малахова и др., 2018). По данным предыдущих исследований скорости микробного метанообразования в устьевой части бухты достигали 0.122 ммоль м⁻² сут⁻¹ (Малахова и др., 2018). Тогда как для опресненных ст. 3 и 4 предположительно продукция метана превалирует над окислением.

С другой стороны, в донных осадках исследованных станций могут присутствовать различные типы органического вещества, отличающиеся лабильностью. Компонентный состав осаждающегося вещества из речной воды весьма разнообразен и отличается от состава морской воды. Органическая составляющая осаждающегося материала рек включает в себя биополимеры, полученные от разрушения растений, и геополлимеры (гумусовые вещества). Установлено, что основное отложение почвенного материала происходит в районе биогеохимического барьера на границе пресная – морская вода. (Хорошевская, 2010). Состав автохтонного взвешенного вещества открытых морских вод в основном определяется величиной первичной продукции. Поступления биогенного материала в состав взвеси связывают обычно с пиком цветения кремнистых (диатомовых) и карбонатных (кокколитофорид) микроводорослей (Klyuvitkin et al., 2018). Было показано, что понижение концентрации растворенного аллохтонно-

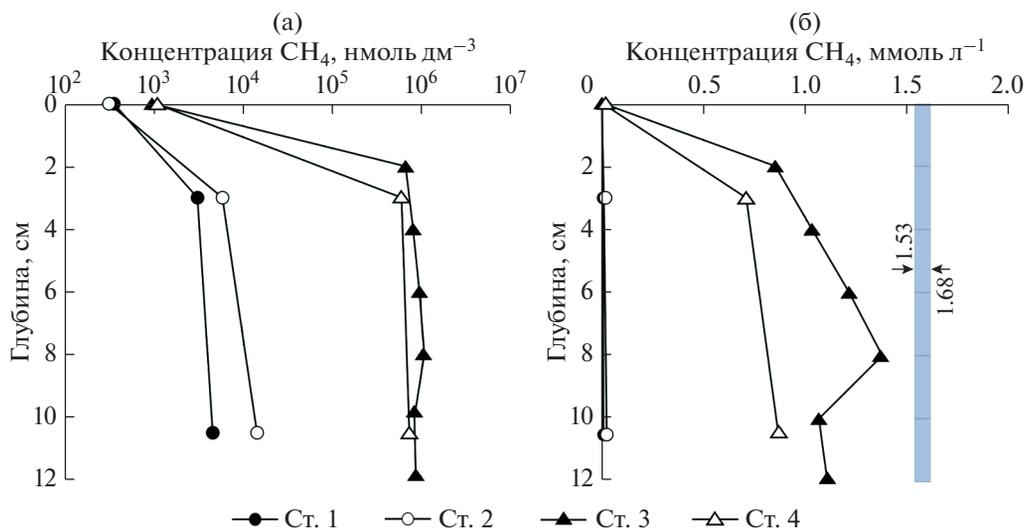


Рис. 4. Профили распределения концентрации метана в донных осадках (а) и в поровой воде донных осадков в сравнении с растворимостью метана (б) на исследованных станциях в эстуарии р. Черной. Стрелками на рисунке (б) отмечен диапазон значений растворимости метана.

го легкоокисляемого органического вещества в барьерных зонах смешения “река-море” сопровождается увеличением концентраций метана в результате жизнедеятельности бактерий (Хорошевская, 2010).

Рассчитанные с учетом температуры, солёности, пористости и глубины залегания осадка и глубины станции значения растворимости находились в диапазоне 1.53–1.68 ммоль л⁻¹ (рис. 4б). Максимальные измеренные концентрации метана в поровой воде, которые достигали величины 1.4 ммоль л⁻¹, были близки к значениям растворимости, однако же не превышали ее. При этом на ст. 3 и 4 в момент отрыва ловушек от дна наблюдалось интенсивное пузырьковое газовыделение. Также было отмечено, что во флюидной ловушке на ст. 4 за время 5-часовой экспозиции под верхней частью ловушки собралось 10 мл газа (рис. 3б). Вероятно, объем газа, превышающий величины растворимости, высвобождался из осадка во время механического воздействия в процессе отбора колонок.

То же самое наблюдалось в процессе акустических исследований осадочной толщи в Севасто-

польской бухте, проведенных в 2015 г. во время пробоотбора колонок донных осадков на эхограммах в точке входа пробоотборника наблюдались акустические аномалии, идентифицированные как пузырьковые газовыделения (Ulyanova et al., 2021, Малахова и др., 2020в), что свидетельствует о газонасыщенности верхних слоев осадка Севастопольской бухты. Исследования, проведенные в Севастопольской акватории в 2011 г., показали, что содержание метана в верхних 50 см донных отложений внутренней части бухты достигало нескольких ммоль л⁻¹ и для некоторых районов превышало значения его растворимости в поровой воде (Малахова и др., 2012).

Флюидные потоки

Линейный рост концентрации метана во времени во флюидных ловушках на ст. 3 и 4 ($R^2 = 0.81$ и 0.79 соответственно) свидетельствовал о постоянном подтоке растворенного метана. На ст. 1 и 2 также наблюдался рост концентрации CH_4 в ловушках, однако с меньшим градиентом и с низкими коэффициентами детерминации (рис. 5а). Концен-

Таблица 2. Рассчитанное значение растворимости метана, интегральное содержание метана, его удельный поток, а также рассчитанное время оборота в верхнем 10-см слое донных осадков для 4 исследованных станций в эстуарии р. Черной

| Станция | Растворимость, ммоль л ⁻¹ | Поток CH_4 из дна, ммоль м ⁻² сут ⁻¹ | Содержание метана в 10-см слое осадка, ммоль м ⁻² | Время оборота, сут |
|---------|--------------------------------------|--|--|--------------------|
| 1 | 1.53 | 0.3 | 0.4 | 1.3 |
| 2 | 1.56 | 0.4 | 0.9 | 2.3 |
| 3 | 1.64 | 4 | 102 | 25 |
| 4 | 1.68 | 293 | 76 | 0.3 |

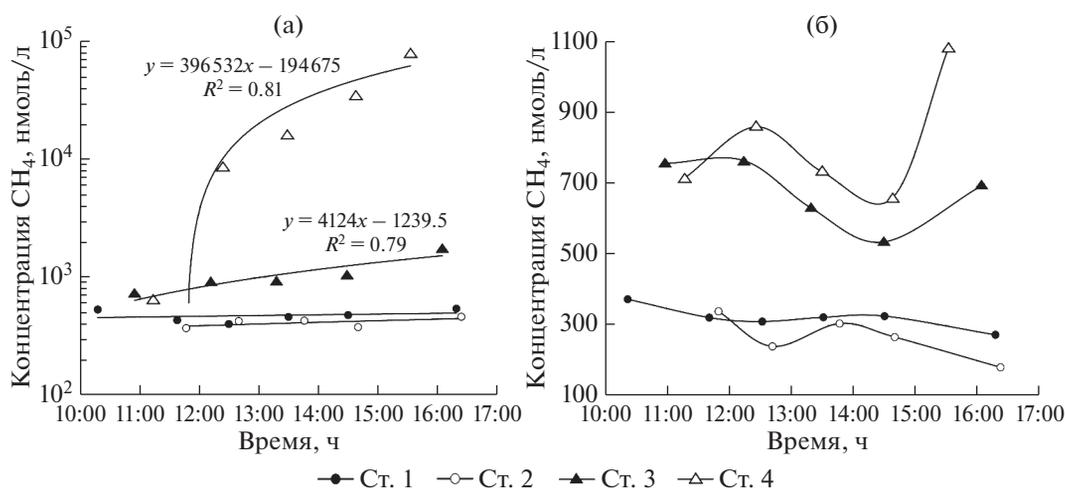


Рис. 5. Изменение концентрации метана во флюидных ловушках (а) и в воде вне ловушек (б) во время проведения *in situ* эксперимента на 4 станциях в эстуарии р. Черной.

трации метана вне ловушек, измеренные для всех временных точек, представлены на рис. 5б. Средние значения составили 285, 323, 678, 813 нмоль л⁻¹ для 1 – 4 ст. соответственно. Рассчитанные величины потоков составили 4 и 293 ммоль м⁻² сут⁻¹ для ст. 3 и 4, соответственно (табл. 2). Предполагается, что невысокие концентрации и потоки метана для солонатоводных ст. 1 и 2 связаны с жизнедеятельностью метанотрофных бактерий, где при наличии сульфат-иона осуществляется сульфат-зависимое окисление метана в верхнем слое донных осадков (Пименов и др., 2013; Малахова и др., 2018).

Из рисунка 5б видно, что изменение концентрации CH₄ вне ловушек подчиняется некому колебательному процессу. Особенно это заметно на верхних по течению станциях, где наблюдался единый вектор изменения концентраций, а диапазон составлял 230 и 420 нмоль л⁻¹ на 3 и 4 станциях соответственно. На мористых станциях 1 и 2 колебания были менее выражены по амплитуде, и находились в противофазе по отношению к ст. 3 и 4. Причиной таких циклических изменений концентрации CH₄ в воде могут быть сейши, наблюдавшиеся во время пробоотбора. Ранее было отмечено, что сейши наряду с паводками и сгонно-нагонными ветрами могут значительно влиять на термохалинные параметры вод кутовой части Севастопольской бухты (Болтачев и др., 2010). Масштаб времени таких процессов может составлять от нескольких десятков минут или часов до нескольких суток, а амплитуда колебания при этом в эстуариях рек варьирует от нескольких сантиметров до метра и более.

Судя по рис. 5б период такой волны в эстуарии р. Черной составил около 4 часов. Вероятно значительное изменение концентрации метана в воде связано с тем, что вследствие волновых про-

цессов в эстуарии вверх по течению реки с частотой сейшевых колебаний приносятся воды с меньшим содержанием метана. Важно отметить, что внутри флюидных ловушек на ст. 3 и ст. 4 также было отмечено снижение концентраций CH₄ относительно общей линии тренда в промежутке с 13 до 15 ч, в то же самое время, когда наблюдался тренд снижения концентраций вне ловушек (рис. 5б). Это свидетельствует о том, что не только процессы “разбавления” влияют на содержание метана в воде, но также возможно и флюидный поток метана изменяется в зависимости от фазы волны в эстуарии. Показано, что для мелководных районов значимым фактором, влияющим на эмиссию газа из донных осадков, является атмосферное и гидростатическое давление (Strack M. et al., 2016). Падение атмосферного давления (для приливных зон также снижение уровня воды) приводит к снижению давления на глубине, что в свою очередь влечет увеличение объема газовой фазы за счет расширения пузыря и, как следствие, последующее выделение газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка потоков флюидной метановой разгрузки ловушечным методом из осадков мелководных районов с различной геохимической обстановкой в барьерной зоне р. Черной. Показано, что уменьшение концентрации метана в воде, донных осадках и флюидных потоках CH₄ происходит в направлении от истока реки к устью. Концентрация CH₄ в толще донных осадков на солонатоводных станциях была на 2 порядка ниже по сравнению с распресненными районами, где концентрация CH₄ достигала 1.1 ммоль дм⁻³. Содержание CH₄ в поровой воде донных осадков не превышало рассчитанные

значения растворимости, которые находились в диапазоне 1.53–1.68 ммоль л⁻¹. Диапазон средних концентраций CH₄ в воде на исследованных станциях составил 285–813 нмоль л⁻¹. Для распресненных станций отмечен значительный диапазон концентраций CH₄ в воде. Временная динамика содержания CH₄ в воде на этих станциях имела колебательный характер, что предположительно связано с волновыми процессами в эстуарии. Тренд изменения концентрации CH₄ во флюидных ловушках соответствовал линейной зависимости, что позволило рассчитать поток растворенного CH₄ из донных осадков. Для расположенных выше по течению реки станций 3 и 4 рост концентрации CH₄ в ловушках был более выражен по сравнению со станциями 1 и 2 в устье реки. Диапазон значений флюидных потоков составил 0.3–293 ммоль м⁻² сут⁻¹. Низкие значения потоков на ст. 1 и 2, вероятно, связаны бактериальным фильтром, за счет которого осуществляется сульфатзависимое окисление метана в верхнем слое донных осадков.

Новые данные, полученные по флюидным потокам метана из дна и его эмиссии в атмосферу в эстуарии реки Черной, показывают его значительный вклад в общий атмосферный поток, сопоставимый со вкладом источников на континенте. Дальнейшие исследования будут нацелены на исследование влияния волновых процессов на закономерности и скорости изменения концентрации метана в воде эстуарного района р. Черной для оценки суточных колебаний потоков метана в атмосферу.

Мы благодарим сотрудника отдела радиационной и химической биологии ФГБУН ФИЦ ИнБЮМ Д.Б. Евтушенко за помощь в создании флюидных ловушек, а также мы выражаем особую благодарность рецензентам за конструктивные замечания.

Работа выполнена в рамках тем ФИЦ ИнБЮМ “Молисмологические и биогеохимические основы геоэкологии морских экосистем” (номер гос. регистрации 121031500515-8) и регионального гранта РФФИ и города Севастополя 20-45-920004 р-а “Балансовое изучение влияния стока реки Черной на эвтрофикацию и загрязнение Севастопольской бухты антропогенными радионуклидами, тяжелыми металлами и хлороорганическими ксенобиотиками” (АААА-А20-120013090118-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Болтачев А.Р., Карпова Е.П., Данилюк О.Н. (2010) Особенности термохалинных параметров и ихтиоцена эстуария реки Черная (Севастопольская бухта). *Морской экологический журнал*. 9(2), 23–36.

Гавшин В.М., Лапухов С.В., Сараев С.В. (1988) *Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения (Черное море)*. Новосибирск: Наука, 194 с.

Малахова Т.В., Егоров В.Н., Малахова Л.В., Пименов Н.В. (2012) Элементы баланса метана в донных осадках Севастопольской акватории. *Екологічна безпека прибережної та шельфової зон та комплексне використання ресурсів шельфу*. 26(1), 217–231.

Малахова Т.В., Канапацкий Т.А., Егоров В.Н., Малахова Л.В., Артемов Ю.Г., Евтушенко Д.Б., Гулин С.Б., Пименов Н.В. (2015) Микробные процессы и генезис струйных метановых газовыделений прибрежных районов Крымского полуострова. *Микробиология*. 84(6), 743–752.

Малахова Т.В., Канапацкий Т.А., Сидоров И.Г., Русанов И.И., Малахова Л.В., Проскурнин В.Ю., Пименов Н.В. (2018) Сезонная динамика микробных процессов в донных осадках Севастопольской морской акватории. *Океанология*. 58(4), 21–29.

Малахова Т.В., Будников А.А., Иванова И.Н., Мурашова А.И. (2020а) Флюидная эмиссия метана из дна: сравнение потоков с площадки сипов в бухте Ласпи с потоками в других газовыделяющих районах. *Процессы в геосредах*. 3(25), 822–830.

Малахова Т.В., Малахова Л.В., Будников А.А., Иванова И.Н. (2020б) Пространственно-временная изменчивость содержания метана в Севастопольской бухте и его эмиссии в атмосферу. *Вестник Московского университета*. 5(3), 73–80.

Малахова Т.В., Егоров В.Н., Малахова Л.В., Артемов Ю.Г., Пименов Н.В. (2020в) Биогеохимические характеристики мелководных струйных метановых газовыделений в прибрежных районах Крыма в сравнении с глубоководными сипами Черного моря. *Морской биологический журнал*. 5(4), 37–55.

Малахова Т.В., Мансурова И.М., Малахова Л.В., Минина Н.В., Заговенкова А.Д. (2020г) Особенности распределения метана в эвфотическом слое северной части Черного моря в летний сезон 2018 г. (по данным 102-го рейса НИС “Профессор Водяницкий”). *Морской гидрофизический журнал*. 36(2), 186–201.

Овсяный Е.И., Орехова Н.А. (2018) Гидрохимический режим реки Черной (Крым): экологические аспекты. *Морской гидрофизический журнал*. 1, 199.

Орехова Н.А., Медведев Е.В., Овсяный Е.И. (2018) Влияние вод реки Черной на гидрохимический режим Севастопольской бухты (Черное море). *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 3, 84–91.

Пименов Н.В., Ульянова М.О., Канапацкий Т.А., Мицкевич И.Н., Сигалевич П.А., Немировская И.А., Сивков В.В. (2013) Сульфатредукция, образование и окисление метана в поверхностных осадках Вислинского и Куршского заливов Балтийского моря. *Микробиология*. 82(2), 228–238.

Руководство по методам химического анализа морских вод. Л.: Гидрометеиздат. 1977. 208 с.

Хорошевская В.О. (2010) Закономерности формирования и распределения метана в прибрежных водах Азово-Черноморского бассейна. Автореф. дис. канд. биол. наук, РнД., 24с.

Abegg F., Anderson A. (1997) The acoustic turbid layer in muddy sediments of Eckernförde Bay, Western Baltic: methane concentrations, saturation and bubble characteristics. *Marine Geology*. 137, 137–147.

- Abril G., Iversen N. (2002) Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark). *Marine ecology progress series*. **230**, 171-181.
- Klyuvitkin A.A., Kravchishina M.D., Dara O.M. et al. (2018) Seasonal Variability of Vertical Fluxes of Dispersed Sedimentary Matter in the Black Sea. *Dokl. Earth Sc.* **483**, 1558-1563.
- Linke P., Wallmann K., Suess E., Hensen C., Rehder G. (2005). In situ benthic fluxes from an intermittently active mud volcano at the Costa Rica convergent margin. *Earth Planet. Sci. Lett* 235.
- Luff R., Wallmann K. (2003) Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: numerical modeling and mass balances. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**(18), 3403-3421.
- Borges A.V. (2018) Productivity and temperature as drivers of seasonal and spatial variations of dissolved methane in the southern bight of the North Sea / A.V. Borges (et al.). *Ecosystems*. 21, 583-599.
- Riedinger N., Brunner B., Lin Y.-S. et al. (2010) Methane at the sediment-water transition in Black Sea sediments. *Chem. Geol.* **274**(1-2), 29-37.
- Sansone F.J., Rust T.M., Smith S.V. (1998) Methane distribution and cycling in Tomales Bay, California. *Estuaries*. **21**(1), 66-77.
- Strack M., Kellner E., Waddington J.M. Dynamics of biogenic gas bubbles in peat and their effects on peatland biogeochemistry *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB1003, <https://doi.org/10.1029/2004GB002330>
- Torres M.E., McManus J., Hammond D.E., de Angelis M.A., Heeschen K.U., Colbert S.L., Tyron M.D., Brown K.M., Suess E. (2002). Fluid and chemical fluxes in and out of sediments hosting methane hydrate deposits on Hydrate ridge, OR, I: hydrological provinces. *Earth Planet. Sci. Lett.* **201**, 525-540.
- Ulyanova M., Malakhova T., Evtushenko D., Artemov Yu., Egorov V. (2021) Comparison of methane distribution in bottom sediments of shallow lagoons of the Baltic and Black Seas. *RJES*. **21**(1), 5.
- Upstill-Goddard, R.C., Barnes, J., Frost, T., Punshon, S., Owens, N.J.P., (2000). Methane in the southern North Sea: Low-salinity inputs, estuarine removal, and atmospheric flux. *Glob. Biogeochem. Cycles*. **14**(4), 1205-1217.
- Yamamoto S., Alcauskas J., Crozier Th. (1976) Solubility of methane in distilled water and seawater. *J. Chem. Eng. Data*. (21), 78-80.
- Zhang G., Zhang J., Liu S. et al. (2008) Methane in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: riverine input, sediment release and atmospheric fluxes. *Biogeochemistry*. **91**, 71-84

ОЦЕНКА ПОТОКОВ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ДНО В МЕЛКОВОДНЫХ БАССЕЙНАХ ЗАЛИВА ПЕТРА ВЕЛИКОГО (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

© 2022 г. П. Я. Тищенко^{а, *}, Г. В. Борисенко^б, Ю. А. Барабанщиков^а, Г. Ю. Павлова^а, А. А. Рюмина^а, С. Г. Сагалаев^а, П. Ю. Семкин^а, П. П. Тищенко^а, О. А. Уланова^а, М. Г. Швецова^а, Е. М. Шкирникова^а

^аТихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041 Россия

^бИнститут океанологии им. П.П. Ширшова, Москва, Россия

*e-mail: tpavel@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 18.05.2021 г.

После доработки 06.08.2021 г.

Принята к публикации 17.08.2021 г.

В сентябре–октябре 2019 г. проведены геохимические исследования трех мелководных бассейнов залива Петра Великого: б. Воевода, б. Новгородская, зал. Угловой. На двух станциях каждого бассейна были выполнены: отбор проб воды в 10 см от дна с последующим измерением гидрохимических параметров, анализ состава поровой воды в кернах, а также процентное содержание органического углерода (ОУ), гуминовых, фульвовых кислот, хлорофилла *a* в твердой фазе осадков. Коэффициенты биотурбации были оценены из данных о концентрации хлорофилла в донных осадках. Проведены модельные расчеты потоков биогенных веществ (аммония, общего азота, фосфора, общего фосфора, кремния) и растворенного органического углерода (РОУ). Установлено, что потоки биогенных веществ и РОУ из донных осадков в морскую воду, оцененные с учетом биотурбации, примерно на порядок больше потоков, рассчитанных по закону Фика. Наибольшие концентрации ОУ в твердой фазе осадка, 6.5 и 5.5%, соответствовали верхнему слою в кернах, отобранных в местах, покрытых zostерой морской в б. Воевода и Новгородская, соответственно. Самые высокие потоки биогенных веществ и РОУ на границе раздела вода–дно были получены для станции в б. Новгородская, где содержание ОУ в верхнем слое осадка составляло 2.8%. Величины годовых потоков биогенных веществ на границе раздела вода–дно были соизмеримы со средними годовыми потоками этих соединений, приходящимися на единицу площади Амурского залива от суммарных стоков реки Раздольной и коммунальных впусков г. Владивостока.

Ключевые слова: ранний диагенез, потоки биогенных веществ, органическое вещество, геохимия донных отложений, zostера морская, залив Петра Великого

DOI: 10.31857/S0016752522090084

ВВЕДЕНИЕ

В 70-х годах прошлого века в результате выполнения международной программы глубоководного бурения (Deep-Sea Drilling Project) было установлено, что донные осадки морей и океанов пропитаны морской водой, химический состав которой отличается от химического состава морской воды (Gieskes, 1975). Как правило, поровая вода донных осадков обогащена ионами натрия, кальция, щелочным резервом и обеднена ионами магния и калия по отношению к морской воде (Sayles, 1979). Процесс, приводящий к изменению химического состава поровой воды, были названы диагенезом донных осадков (Berner, 1980). Движущей силой химических преобразова-

ний в поровой и морской водах является органическое вещество (ОВ), которое образуется в эвфотическом слое, а затем через пищевую цепь в форме детрита поступает в донные осадки морских бассейнов (de la Rocha, 2006). Результатом диагенеза ОВ является не только изменение макрокомпонентного состава поровой воды, но и ее обогащение биогенными веществами (растворенными формами азота, фосфора, кремния, углерода) (Lerman, 1978; Emersen, Hedges, 2006). Различия в химических составах поровой и морской вод формируют разнонаправленные потоки растворенных веществ на границе раздела вода–дно. Величина этих потоков зависит от многих факторов, однако наиболее важным из них, является интенсивность диагенеза ОВ, которая, в свою очередь,

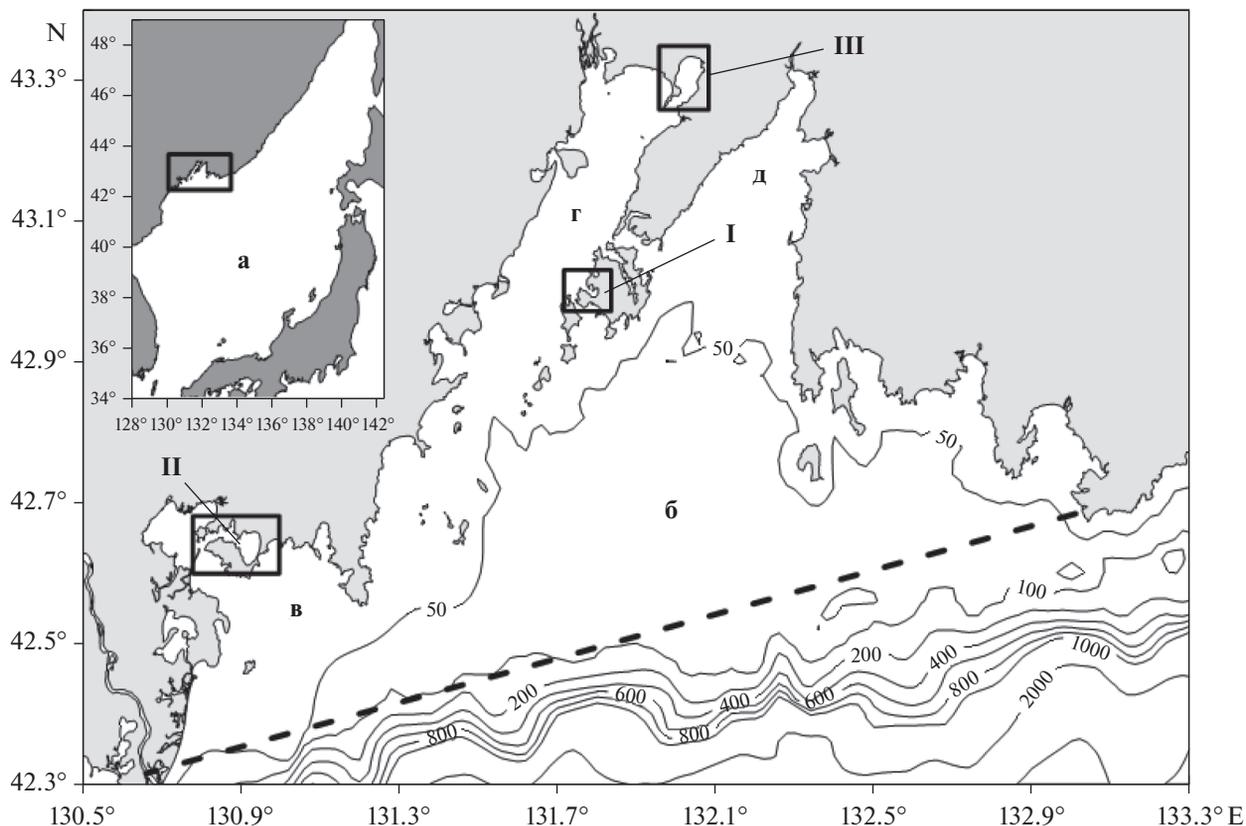


Рис. 1. Географическое положение изучаемого района: а – Японское море; б – залив Петра Великого; в – залив Посьета; г – Амурский залив; д – Уссурийский залив. I – бухта Воевода; II – бухта Новгородская; III – залив Угловой. Пунктирная линия указывает внешнюю границу залива.

зависит от величины потока взвешенной формы ОВ из эвфотического слоя в донные осадки. Для глубоководных бассейнов (более 1000 м) 90% от общей биомассы ОВ, синтезированной в эвфотическом слое, окисляется в водной толще в процессе осаждения детрита, и лишь небольшая его доля достигает дна, где происходит захоронение с последующим его разложением (Волков, 1979; Emersen, Hedges, 2006). Для шельфовых вод ситуация противоположная: 80–90% синтезированной в эвфотическом слое биомассы ОВ достигает дна и обогащает собой осадки. В настоящее время проводятся широкомасштабные исследования по изучению обменных процессов на границе раздела вода-дно для открытых морей, океанов и шельфа (например, Вершинин, 1999; Лейн и др., 2007; Романкевич и др., 2009; Rullkotter, 2006; Shults, 2006). Гораздо меньше внимания уделено мелководным бассейнам, в которых фотосинтетически активная радиация (ФАР) достигает дна. В этом случае поток продуктов диагенеза ОВ – биогенных веществ можно рассматривать как эвтрофикация бассейна, поскольку в присутствии ФАР этот поток будет интенсифицировать первичную продукцию. Именно этот случай исследуется в данной работе. Другая важная особенность дон-

ных осадков мелководных бассейнов состоит в том, что они содержат в себе высокую плотность живых организмов (двустворчатые моллюски, полихеты, офиуры и т.д.). Жизнедеятельность инфавны обеспечивает перемешивание донных осадков (биотурбацию) и закачивает придонную воду во внутрь осадков (иригацию), тем самым увеличивает обменные процессы на границе раздела вода-дно (Bernier, 1980; Boudreau, 1997).

Цель данной статьи – оценка потоков биогенных веществ на границе раздела вода-дно и установление их возможного влияния на экосистемы мелководных бассейнов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бухта Воевода и залив Угловой являются мелководными бассейнами второго порядка Амурского залива, а б. Новгородская – бассейн второго порядка залива Посьета (рис. 1). Площадь исследуемых бассейнов равна 4, 31 и 42 км² для бухт Воевода, Новгородская и залива Угловой, соответственно. Глубины большей части акваторий бухт менее 5 м, для залива Угловой максимальная глубина 3.6 м поэтому работы проводились на ре-

Таблица 1. Координаты геохимических станций и дата отбора донных осадков, выполненных в бухтах Воевода (I), Новгородская (II) и заливе Угловой (III)

| № бассейна | № керна | Дата | Широта; долгота | Глубина места, м | Длина керна, см | Зостера | Цвет осадка |
|------------|---------|------------|------------------------------------|------------------|-----------------|---------|-------------|
| I | 1 | 16/09/2019 | 43°00.434' с.ш., 131°47.149' в.д. | 4.6 | 68 | Да | Черный |
| I | 2 | 18/09/2019 | 42°59°.882' с.ш., 131°47.558' в.д. | 5.5 | 73 | Нет | Черный |
| II | 3 | 30/09/2019 | 42°38.132' с.ш., 130°55.334' в.д. | 4.4 | 87 | Да | Черно-серый |
| II | 4 | 25/09/2019 | 42°39.323' с.ш., 130°52.326' в.д. | 5.4 | 83 | Нет | Черно-серый |
| III | 5 | 07/10/2019 | 43°18.744' с.ш., 132°00.902' в.д. | 1.7 | 80 | Нет | Серый |
| III | 6 | 10/10/2019 | 43°14.621' с.ш., 131°58.650' в.д. | 3.3 | 83.5 | Нет | Серый |

зиновой лодке. Краткое географическое описание исследуемых бассейнов дано в Лоции (1996), а более подробное можно найти в работах (Блиновская, 2001; Барабанщиков и др., 2015; Тищенко и др., 2021). Бухты Воевода и Новгородская частично покрыты зарослями zostеры морской (*Zostera marina* L.), в заливе Угловой морские травы отсутствуют. На все бассейны оказывается сильное антропогенное воздействие. Бухты являются местом развития марикультур (выращивание мидий, гребешка, трепанга) (Барабанщиков и др., 2018; Гаврилова, Кондратьева, 2018), а залив Угловой подвергается сбросу коммунальных стоков (Тищенко и др., 2021). Гидролого-гидрохимические наблюдения проводились 11–12 сентября, 24 сентября и 1–3 октября 2019 г. в б. Воевода, б. Новгородская и зал. Угловой, соответственно.

Для общей характеристики состояния экосистем изучали распределение биогенных веществ (аммоний, общий азот, растворенный фосфор, общий фосфор, растворенный кремний) в поверхностных и придонных горизонтах в – бухтах Воевода, Новгородская и заливе Угловой. Для каждого бассейна отбирали керны донных осадков, в которых изучали вертикальное распределение биогенных веществ. Из вертикального распределения гидрохимических параметров поровой воды и придонной воды оценивали потоки биогенных веществ из донных осадков в придонную воду.

На каждой станции осуществляли зондирование воды зондом Sea-Bird-19 plus V2, и измеряли глубину видимости диска Секки. Отбор проб поверхностной воды производили батометром Нискина, с придонного горизонта с помощью насоса на расстоянии 10 см от дна. Следующие анализы в образцах воды были выполнены: содержание хлорофилла *a*, концентрации растворенного органического углерода (РОУ) и биогенных веществ (фосфаты, силикаты, ион аммония, общий азот и фосфор). Также вели подводное фотографирование дна. Для каждого из бассейнов, отбор донных осадков осуществляли прямоточной геологической трубкой (1 м) в двух местах: в зарослях травы

и в ее отсутствии для бухт Воевода и Новгородская, в северной части залива Угловой, где раньше росла трава (Тищенко и др., 2021), и в южной части залива, где травы ранее не наблюдалось. Точные координаты геохимических станций, дата отбора кернов, глубина места, длина керна и наличие морской травы приведены в таблице 1. На каждой станции отбирали два параллельных керна. Один из кернов использовали для анализа влажности осадка. После поднятия керны во вкладышах помещали в теплоизоляционные тубусы и доставляли в лабораторию, где керны фотографировали, делили на горизонты, с интервалом 10 см. Осадок каждого горизонта отжимали в прессе для получения поровой воды. В поровой воде измеряли, концентрации главных биогенных веществ (фосфаты, силикаты, нитриты, аммоний, общий азот и общий фосфор), РОУ. В твердой фазе осадков определяли процентное содержание ОУ, концентрации гуминовых и фульвовых кислот и хлорофилла *a*. Описание методов анализа дано в работе (Тищенко и др., 2020).

Потоки биогенных веществ через границу раздела вода–дно, обусловленные молекулярной диффузией и осадконакоплением рассчитывали по уравнению (Sayles, 1979):

$$J_i = \frac{C_i^o J_s}{\rho_s} \left(\frac{\phi_\infty}{1 - \phi_\infty} \right) - \phi_x D_{ix} \left. \frac{\partial(C_i)}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (1)$$

Первый член в соотношении (1) учитывает поток растворенных веществ из придонной воды в осадок в результате осадконакопления, второй член является уравнением Фика. Обозначения в уравнении (1): x – вертикальная координата с положительным направлением “вниз” (м); C_i^o – концентрация i -го вещества на границе раздела вода–дно мг/м³; J_s – поток твердой фазы в осадок (мг/(м² год)); ρ_s – плотность влажного осадка (мг/м³); ϕ_x, ϕ_∞ – пористость осадка на горизонте x и при максимальном уплотнении, соответственно; D_{ix} – эффективный коэффициент диффузии вещества i в донном осадке на горизонте x , (м²/с); $\partial C_i / \partial x$ – вертикальный градиент концентраций

через границу раздела вода–дно (мг/м^4). Пористость донных осадков рассчитывали из измерений влажности, w_w , по уравнению (Behrens, 1980):

$$\phi = w_w \rho_{sd} / (w_w \rho_{sd} + w_{sd} \rho_w). \quad (2)$$

Здесь ρ_{sd} , ρ_w – плотность твердой фазы сухого осадка (принята равной 2.6 г/см^3 , соответствующая плотности кварца) и жидкой фазы (1.024 г/см^3 – плотность морской воды), соответственно; w_{sd} – весовая доля сухого осадка, определяется из соотношения: $w_{sd} + w_w = 1$.

Потоки растворенного фосфора, аммония и кремния из поровой воды в морскую придонную воду были рассчитаны с помощью второго члена уравнения (1). Градиенты концентраций на границе раздела вода–дно рассчитывали с использованием эмпирической зависимости вида:

$$\Delta C_i = a_1 + a_2 x + a_3 x^2 + a_4 x^3 + a_5 x^4. \quad (3)$$

Здесь, ΔC_i – разница между измеренной концентрацией в поровой воде для горизонта x и концентрацией в придонной морской воде (горизонт – 10 см над осадком). Производная уравнения (3) при значении $x = 0$ соответствует градиенту концентрации на границе раздела вода–дно.

Оценка потоков растворенных веществ в осадках, подвергнутых биотурбации, может быть проведена с помощью дополнительного члена в уравнении (1) (Berner, 1980):

$$J_i = \frac{C_i^o J_s}{\rho_s} \left(\frac{\phi_\infty}{1 - \phi_\infty} \right) - \phi_x D_{ix} \left. \frac{\partial(C_i)}{\partial x} \right|_{x=0} - D_B \frac{\partial(\phi C_i)}{\partial x}, \quad (4)$$

здесь D_B – коэффициент биотурбации. Для оценки коэффициентов биотурбации используются разные трассеры, в том числе содержание хлорофилла a в донных осадках (Sun et al., 1991). На временной шкале 1–2 мес., без учета сезонной изменчивости потока хлорофилла на поверхности дна бассейна, вертикальный профиль в осадке может описываться уравнением (Sun et al., 1991):

$$C = (C_o - C_\infty) \exp(-x \sqrt{k_d / D_B}) + C_\infty, \quad (5)$$

здесь, C , C_o , C_∞ – концентрации хлорофилла на заданном горизонте, на поверхности и при ”бесконечной” глубине осадка, соответственно; k_d – кинетическая константа в скорости разложения молекулы хлорофилла- a (реакция первого порядка, Sun et al., 1991). Из соотношения (5) следует, что угол наклона для зависимости $\ln(C - C_\infty)$ от $(-x)$ равен $\sqrt{k_d / D_B}$. Приняв значение $k_d = 0.03 \text{ сут}^{-1}$ (Sun et al., 1991) и $C_\infty = 0$, были получены коэффициенты биотурбации.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В б. Воевода, б. Новгородская и зал. Угловой было выполнено 28, 20 и 41 гидрохимических станций, соответственно, где было определено содержание биогенных веществ (фосфаты, силикаты, ион аммония, общий азот, общий фосфор) и РОУ. Распределение концентрации общего фосфора в поверхностных и придонных горизонтах исследуемых бассейнов показано на рис. 2. В табл. 2 приведены осредненные гидрохимические характеристики исследуемых бассейнов. Из рис. 2 и табл. 2 видны две тенденции: во-первых, концентрации биогенных веществ в придонных горизонтах, как правило, выше, чем в поверхностных; во-вторых, средние концентрации биогенных веществ, как правило, возрастают в бассейнах в ряду I, II, III (табл. 2). В табл. 2 приведены результаты измерений мутности (FTU – Formazin Turbidity Unit) датчиком для горизонтов, при которых были отобраны пробы воды. Для характеристики глубины фотического слоя бассейнов приведена глубина видимости диска Секки (м). Глубина фотического слоя примерно равна утроенной величине глубины видимости диска Секки (Pilgrim, 1987). Почти для всех станций исследуемых бассейнов глубина фотического слоя превышает глубину бассейна, т.е. интенсивность фотосинтетически активной радиации (ФАР) на дне бассейнов не является параметром, ограничивающим фотосинтез. Концентрации биогенных веществ также не ограничивают фотосинтез в исследуемых бассейнах (табл. 2), что подтверждается достаточно высокой концентрацией хлорофилла a , как в поверхностных, так и придонных горизонтах (рис. 3).

В связи с оценкой потоков биогенных веществ на границе раздела вода–дно, особое внимание уделяется разнице в концентрациях растворенных веществ в поровой воде верхнего горизонта керна (5 см) и придонного горизонта морской воды (10 см от границы раздела). В табл. 3 приведены эти результаты, из которых видно, что концентрации продуктов диагенеза в поровой воде превышают их содержание в придонной воде. Различия в концентрациях могут быть превышены более чем в 80 раз (ст. 1, N_{tot}). Диагенетические преобразования органического углерода в донных осадках формируют градиент концентрации на границе раздела вода–дно и являются причиной потока растворенных биогенных веществ из поровой воды донных осадков в придонную морскую воду (Berner, 1980). Влажность осадков, как правило, уменьшалась с глубиной колонки, минимальная величина была равна 0.37. Предельным значением влажности была принята величина 0.35. С помощью уравнения (2) рассчитали значение ϕ_∞ , равное 0.58. Скорость осадконакопления в акватории Амурского залива (залив Петра

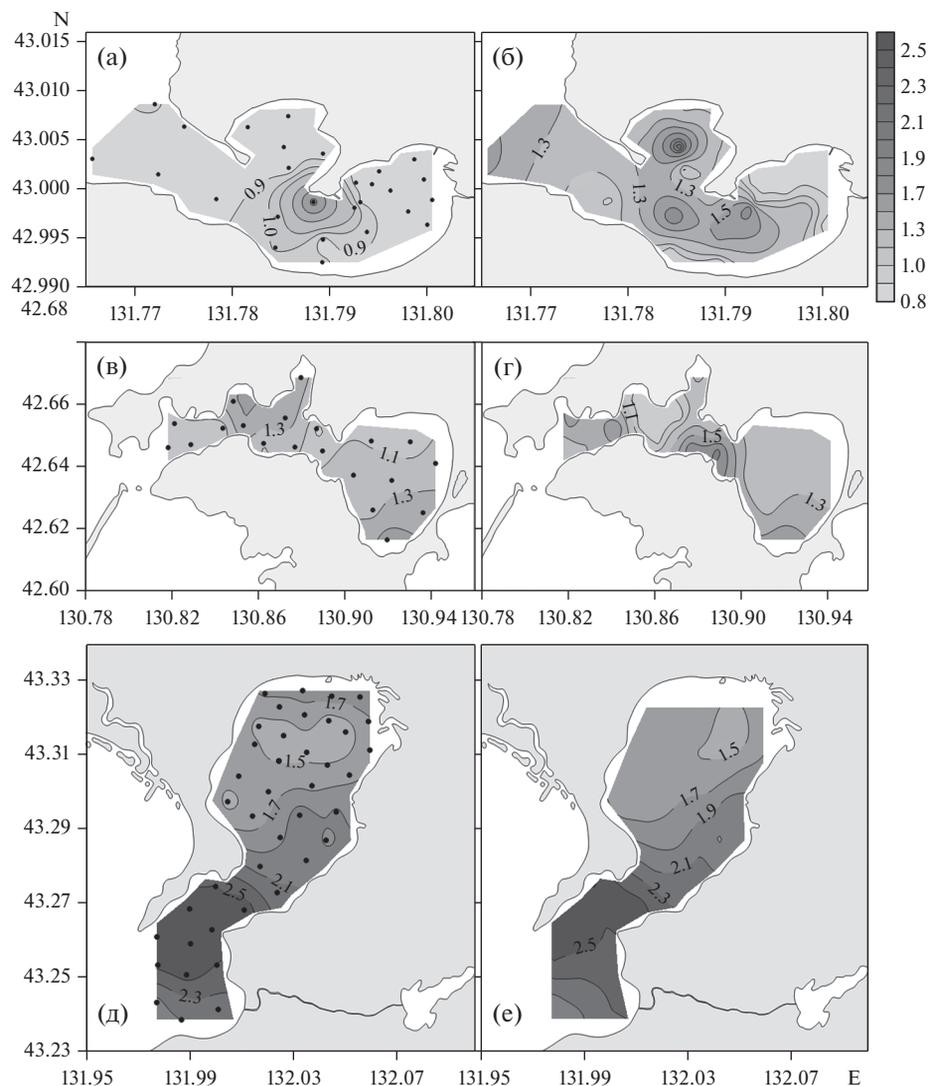


Рис. 2. Распределение концентрации растворенного общего фосфора (мкмоль/л). В б. Воевода (а, б), б. Новгородская (в, г), зал. Угловой (д, е) (залив Петра Великого, Японское море). Левая панель соответствует поверхностному слою бассейнов, правая панель – придонному слою. Точки соответствуют положению гидрохимических станций. Сентябрь, октябрь, 2019 г.

Таблица 2. Средние концентрации биогенных веществ (растворенный неорганический фосфор – DIP, растворенный общий фосфор – P_{tot}, растворенный неорганический азот – DIN, растворенный общий азот – N_{tot}, растворенный кремний – DISi) (мкмоль/л); растворенный органический углерод – POY (мгС/л), хлорофилла-а – Chl-a (мкг/л), мутности – Turb (FTU – Formazin Turbidity Unit), глубина видимости диска Секки (м) в бухтах Воевода (I), Новгородская (II) и заливе Угловой (III)

| № бассейна | Горизонт | DIP | P _{tot} | DIN | N _{tot} | DISi | POY | Chl-a | Turb | Секки |
|------------|----------|------|------------------|------|------------------|------|------|-------|------|-------|
| I | Пов-ть | 0.14 | 0.92 | 2.35 | 14.9 | 60 | 3.39 | 5.80 | 228 | 2.5 |
| I | Дно | 0.40 | 1.17 | 2.48 | 12.4 | 43 | 2.43 | 5.65 | 234 | – |
| II | Пов-ть | 0.31 | 1.21 | 0.55 | 15.0 | 30 | 2.67 | 1.78 | 100 | 3.9 |
| II | Дно | 0.51 | 1.30 | 1.16 | 15.6 | 30 | 2.36 | 2.52 | 171 | – |
| III | Пов-ть | 1.11 | 1.92 | 3.52 | 20.5 | 98 | 3.41 | 1.87 | 798 | 1.0 |
| III | Дно | 1.13 | 1.98 | 3.38 | 20.2 | 97 | 3.38 | 1.77 | 867 | – |

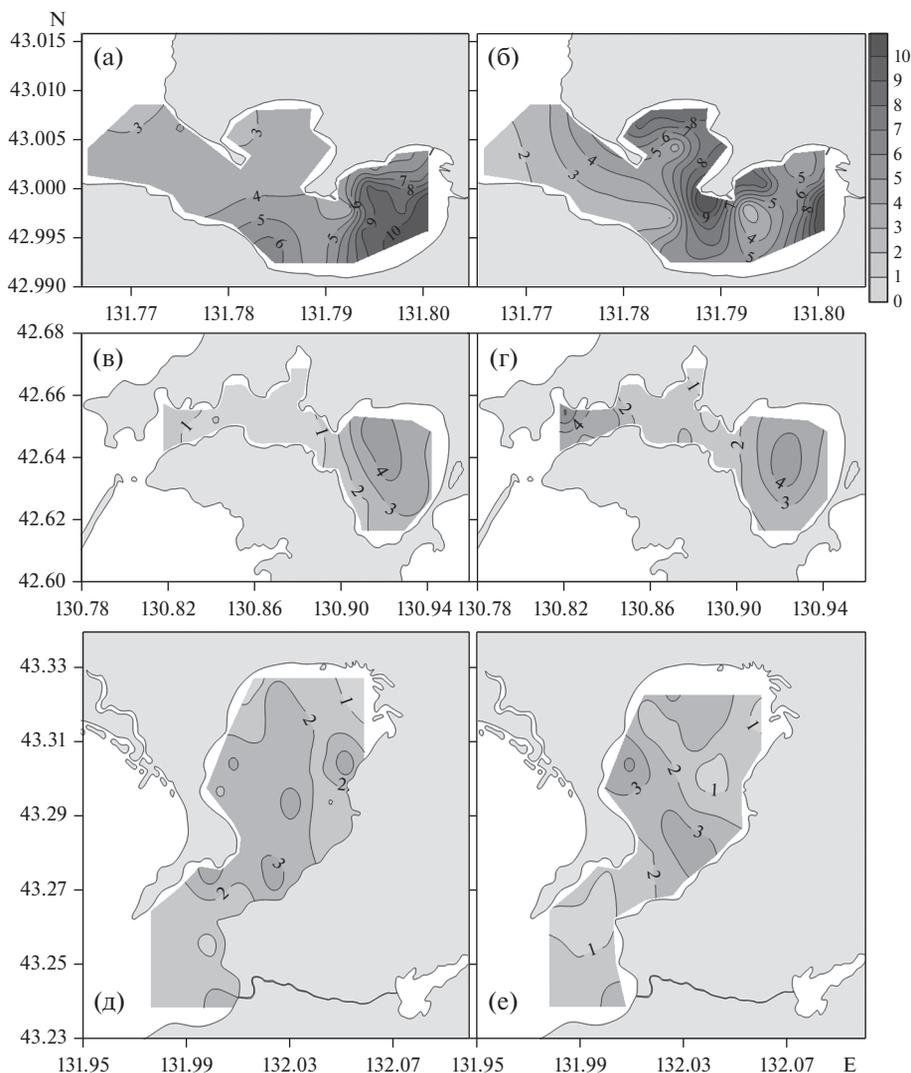


Рис. 3. Распределение концентрации хлорофилла *a* (мкг/л). В б. Воевода (а, б), б. Новгородская (в, г), зал. Угловой (д, е) (залив Петра Великого, Японское море). Левая панель соответствует поверхностному слою бассейнов, правая панель – придонному слою. Сентябрь, октябрь, 2019 г.

Таблица 3. Концентрации растворенных веществ в придонной морской воде – мв (10 см от дна) и поровой воде – пв, верхнего горизонта керна (5 см) – DIP (мкмоль/л), P_{tot} (мкмоль/л), NH_4^+ (мкмоль/л), N_{tot} (мкмоль/л), $DISi$ (мкмоль/л), PO_4 (мгС/л), а также отношения (*R*) этих концентраций в поровой воде к придонной морской воде в бухтах Воевода (ст. 1, 2), Новгородская (ст. 3, 4) и заливе Угловой (ст. 5, 6)

| № ст. | Тип воды | DIP | P_{tot} | NH_4^+ | N_{tot} | $DISi$ | PO_4 | R_{DIP} | $R_{P_{tot}}$ | R_{NH_4} | $R_{N_{tot}}$ | R_{Si} | R_{PO_4} |
|-------|----------|------|-----------|----------|-----------|--------|--------|-----------|---------------|------------|---------------|----------|------------|
| 1 | мв | 0.38 | 1.07 | 1.38 | 6.82 | 38.64 | 2.88 | 18 | 25 | 58 | 89 | 14 | 14 |
| 1 | пв | 6.72 | 26.98 | 80.16 | 603.7 | 539.2 | 40.04 | | | | | | |
| 2 | мв | 0.84 | 1.75 | 3.23 | 9.84 | 46.74 | 1.01 | 8 | 10 | 16 | 28 | 7 | 14 |
| 2 | пв | 6.69 | 16.83 | 49.99 | 278.3 | 303.8 | 13.83 | | | | | | |
| 3 | мв | 1.90 | 3.18 | 4.92 | 26.74 | 39.49 | 2.28 | 4 | 6 | 19 | 23 | 7 | 12 |
| 3 | пв | 7.56 | 18.22 | 92.13 | 617.2 | 257.4 | 27.93 | | | | | | |
| 4 | мв | 1.15 | 1.73 | 1.45 | 13.92 | 30.54 | 1.81 | 4 | 7 | 51 | 22 | 10 | 13 |
| 4 | пв | 4.49 | 12.47 | 73.22 | 313.1 | 299.37 | 23.52 | | | | | | |
| 5 | мв | 1.50 | 2.13 | 2.93 | 17.90 | 99.7 | 3.90 | 1.4 | 3 | 25 | 12 | 2 | 4 |
| 5 | пв | 2.08 | 5.56 | 74.23 | 217.6 | 213.1 | 16.91 | | | | | | |
| 6 | мв | 1.66 | 2.40 | 3.32 | 15.90 | 50.8 | 1.58 | 3 | 4 | 18 | 15 | 3 | 11 |
| 6 | пв | 5.00 | 9.88 | 59.54 | 238.8 | 147.6 | 17.54 | | | | | | |

Таблица 4. Характеристики верхнего слоя донных отложений станций 1–6 (влажность – w_w , пористость – ϕ , квадрат извилистости осадка – θ^2 , коэффициент биотурбации – D_B , см²/сутки); потоки растворенных веществ в донные осадки, обусловленные потоком взвеси (J_i^s , мг/(м² год)); градиенты (grad) концентраций на границе раздела “вода–дно”: для РОУ – г/м⁴, для остальных веществ – ммоль/м⁴; потоки растворенных веществ из донных осадков в воду, рассчитанные по закону Фика (J_i) и на основе биотурбации (F_i), размерность – г/(м² год)

| Ст. № | w_w | ϕ | θ^2 | D_B | J_{POY}^s | J_{DIP}^s | $J_{P_{tot}}^s$ | $J_{NH_4^+}^s$ | $J_{N_{tot}}^s$ | grad POY | grad DIP | grad [P _{tot}] |
|-------|--------------------------------------|--------------------------|------------|------------|---------------|-------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------|----------------|--------------------------|
| 1 | 0.72 | 0.87 | 1.28 | 17.67 | 9.59 | 0.04 | 0.11 | 0.06 | 0.32 | 3.61 | 246 | 40 |
| 2 | 0.52 | 0.74 | 1.6 | 6.55 | 3.36 | 0.09 | 0.18 | 0.15 | 0.46 | 4.36 | 59 | 57 |
| 3 | 0.71 | 0.86 | 1.3 | 12.99 | 7.61 | 0.2 | 0.33 | 0.23 | 1.25 | 3.69 | 75 | 20 |
| 4 | 0.6 | 0.79 | 1.48 | 56.22 | 6.02 | 0.12 | 0.18 | 0.07 | 0.65 | 2.85 | 82 | 137 |
| 5 | 0.61 | 0.8 | 1.45 | 8.04 | 12.99 | 0.15 | 0.22 | 0.14 | 0.84 | 9.31 | 49 | 16 |
| 6 | 0.62 | 0.81 | 1.43 | 4.75 | 5.27 | 0.17 | 0.25 | 0.15 | 0.74 | 4.74 | 61 | 41 |
| Ст. № | grad [NH ₄ ⁺] | grad [N _{tot}] | grad [Si] | $-J_{DIP}$ | $-J_{NH_4^+}$ | $-J_{Si}$ | $-F_{POY}$ | $-F_{DIP}$ | $-F_{P_{tot}}$ | $-F_{NH_4^+}$ | $-F_{N_{tot}}$ | $-F_{Si}$ |
| 1 | 92 | 316 | 2013 | 0.021 | 0.16 | 1.29 | 137.5 | 0.69 | 1.84 | 2.85 | 18.18 | 43.56 |
| 2 | 103 | 202 | 1219 | 0.02 | 0.07 | 0.56 | 10.4 | 0.31 | 0.76 | 0.68 | 4.08 | 10.39 |
| 3 | 40 | 154 | 1543 | 0.01 | 0.07 | 0.67 | 30.6 | 0.25 | 0.59 | 1.02 | 10.24 | 17.1 |
| 4 | 172 | 382 | 1831 | 0.057 | 0.15 | 0.7 | 133.1 | 6.89 | 10.94 | 10.97 | 52.6 | 95.55 |
| 5 | 29 | 344 | 825 | 0.007 | 0.14 | 0.29 | 11.5 | 0.12 | 0.26 | 1.41 | 3.39 | 5.46 |
| 6 | 62 | 365 | 899 | 0.018 | 0.15 | 0.28 | 8.6 | 0.18 | 0.33 | 0.89 | 2.18 | 3.03 |

Великого), оцененная с помощью радиоизотопа ²¹⁰Pb, равна 7.2 мм/год (Аникиев и др., 1996). В выполненных нами расчетах была принята скорость 1 см/год. Для оценки потока растворенных веществ в донные осадки (первый член уравнения (1)) были приняты концентрации биогенных веществ морской воды, отобранной в 10 см от дна.

Результаты расчетов потоков, J_i^s , обусловленных потоком взвеси, представлены в таблице (4). Градиенты концентраций биогенных веществ, рассчитанные дифференцированием уравнения (3), приведены в табл. 4. Эффективные коэффициенты диффузии, D_{ix} , растворенных форм фосфора (анион H₂PO₄⁻ принимался в качестве доминирующего компонента анионов фосфорной кислоты для области рН морской воды), аммония и кремния (ортокремниевая кислота, H₄SiO₄) рассчитывали, используя соотношение (Shults, 2006):

$$D_{ix} = D_i^{sw} / \theta^2. \quad (6)$$

Здесь D_i^{sw} – коэффициенты диффузии в морской воде: аниона H₂PO₄⁻, катиона аммония, NH₄⁺ и ортокремниевой кислоты, H₄SiO₄, значения которых были взяты из работы (Shults, 2006). Из этой же работы (Shults, 2006, табл. 3.2) были выбраны значения параметра θ^2 , определяемого пористостью осадка. Потоки J_{DIP} , $J_{NH_4^+}$ и J_{Si} , обусловлен-

ные молекулярной диффузией, представлены в табл. 4. В таблице указан знак “–” для потоков J_i и F_i , что указывает на направленность потока из донного осадка в придонную воду.

Из полученных результатов следует, что потоки биогенных веществ из придонной воды в донные осадки, обусловленные осадконакоплением, более чем на порядок меньше потоков, обусловленных градиентом концентрации на границе раздела вода–дно (второй член уравнения (1)), что согласуется с ранее полученными результатами (Sayles, 1979). Поэтому во многих случаях вкладом первого члена уравнения (1) можно пренебречь, тем более что в наших оценках была взята максимальная скорость осадконакопления.

Наличие хлорофилла *a* в донных осадках на горизонтах 20–60 см (рис. 4д, 4е) указывает на проявление биотурбации, ирригации, т.е. в результате вертикального перемешивания частиц осадка под действием живых организмов (двустворчатых моллюсков, червей и т.д.), что ранее обсуждалось (Sun et al., 1991; Levin et al., 1997). Из соотношения (5) были получены коэффициенты биотурбации для всех исследованных станций, которые представлены в табл. 4. Потоки F_i , рассчитанные с помощью третьего члена уравнения (4), представлены в табл. 4. Они, как правило, на порядок

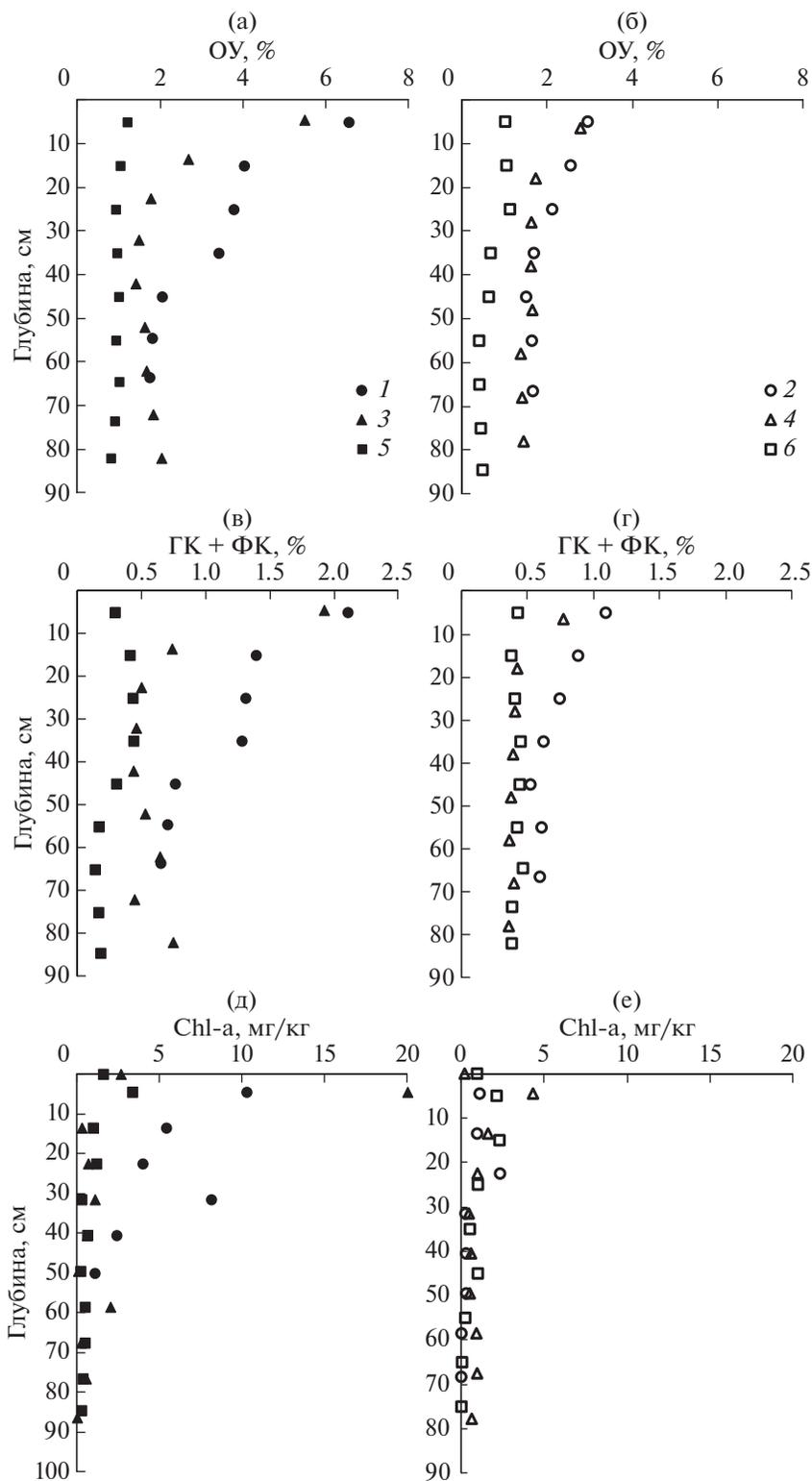
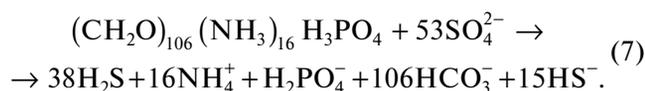


Рис. 4. Профили содержания разных форм органического вещества в твердой фазе донных отложений в б. Воевода (1, 2), б. Новгородская (3, 4), зал. Угловой (5, 6): процентное содержание органического углерода (а, б); процентное содержание органического углерода, обусловленного суммой фульвовых и гуминовых кислот (в, г); концентрация хлорофилла *a* (д, е). Донные отложения (1, 3) покрыты zostерой морской. Сентябрь, октябрь, 2019 г.

больше (по абсолютной величине) в сравнении с потоками, рассчитанными из закона Фика.

ОБСУЖДЕНИЕ

В результате диагенеза ОВ уменьшается концентрация ОУ в твердой фазе осадков (рис. 4), и увеличивается концентрации биогенных веществ и РОУ в поровой воде донных осадков (рис. 5, 6). Этот факт подтверждает ранее высказанную точку зрения, что именно ОВ является энергетической основой диагенетических преобразований донных осадков (Богданов и др., 1979; Rullkotter, 2006). Деятельность микроорганизмов является одним из основных процессов, который приводит к изменению химического состава поровой воды донных отложений (Иванов, 1979). Основным процессом микробиологической минерализации ОВ в мелководных бассейнах залива Петра Великого служит сульфатредукция (Тищенко и др., 2020). Используя стехиометрию Редфилда (Redfield et al., 1963) для ОВ, этот процесс формально можно представить следующей схемой (Emerson, Hedges, 2006):



Из рис. 4 видно, что чем больше концентрация ОУ в твердой фазе, тем большее уменьшение этого параметра наблюдается в верхнем 40 см слое донных осадков. В этом случае следует ожидать больших градиентов продуктов диагенеза на границе раздела вода–дно и, соответственно, потоков этих веществ из поровой воды в лежащую над дном морскую воду.

Оценка диффузионных потоков биогенных веществ из поровой воды в придонную воду проводилась по уравнению (1). Этот расчет содержит две наиболее важные неопределенности. Одна из них, теоретическая, состоит в том, что ионы не могут независимо друг от друга диффундировать, т.к. должен выполняться принцип электронейтральности (Boudreau et al., 2004). Поскольку миграционные способности (коэффициенты диффузии) ионов разные, их диффузия индуцирует диффузионный потенциал, который замедляет быстро движущиеся ионы и ускоряет медленно движущиеся ионы. Авторы работы (Boudreau et al., 2004), применив принцип электронейтральности для расчета потоков сульфат- и гидрокарбонат-ионов, вызванных сульфатредукцией, установили незначительность вклада кулоновских сил в потоки этих ионов и пришли к выводу, что для многих диагенетических моделей этим вкладом можно пренебречь. Другая неопределенность расчета диффузионного потока на границе раздела вода–осадок, на наш взгляд, связана с оценкой градиента концентраций на данной границе. Для глубоко-

водных бассейнов с идеальной горизонтальной границей раздела вода–осадок, толщина диффузионного слоя оценивается в 1 мм (Bernier, 1980). Очевидно, что диффузионный поток через такую границу можно регистрировать только с помощью датчиков *in situ* (Wang et al., 2012), либо с помощью “боксовых” экспериментов (Вершинин, 1999). Для донных отложений на шельфе, обогащенных органическим веществом (наш случай), в переносе продуктов диагенеза через границу раздела вода–осадок важную роль играют морские организмы (двустворчатые моллюски, полихеты и др.) (Bernier, 1980). Благодаря деятельности инфавны происходит перемешивание верхнего слоя донных отложений, которое называется биотурбацией. Под биотурбацией понимается любое физическое нарушение седиментационного слоя донных осадков, вызванное жизнедеятельностью инфавны (Kristensen et al., 2012). Обычно эти нарушения обусловлены физическим вертикальным и горизонтальным перемещением частиц, образованием отверстий, поеданием органосодержащих частиц и экскрецией продуктов метаболизма. Биотурбация затрагивает несколько десятков сантиметров верхнего слоя (Bernier, 1980). Именно биотурбацией объясняется проникновение хлорофилла в донные осадки (Sun et al., 1991; Levin et al., 1997). В нашем случае такое проникновение достигает 40, 50 и 60 см для зал. Угловой, бухт Воевода и Новгородская, соответственно (рис. 4д). Отдельно выделяется биоирригация – закачивание придонной воды вглубь осадков, что приводит к одновременному выгалькиванию поровой воды к границе раздела вода–осадок. Обычно механизм движения воды связывают либо с работой организма по принципу перистальтического насоса или движением ресничек, например у полихет, детальное описание разных вариантов биоирригации можно найти (Kristensen et al., 2012). Биотурбация и особенно биоирригация могут увеличивать на порядок потоки обмена на границе раздела вода–осадок в сравнении с молекулярной диффузией (Bernier, 1980). В некоторых случаях существенное оказывает влияние “пассивная биотурбация”, под которой подразумевается роль приливов и нагонных волн на проникновение придонной воды вглубь донных осадков через отверстия сделанные в осадке морскими организмами (Kristensen et al., 2012). Очень сложно установить роль каждого механизма в интенсификации обменных процессов на границе раздела вода–дно. Существуют разные методы моделирования процессов биотурбации и ирригации, обзоры которых можно найти в работах (Bernier, 1980; Boudreau, 1997). Наипростейший путь – моделирование в форме уравнений диффузии, как это используется при описании конвекции и турбулентности жидких сред. Основной аргумент в пользу этого подхода состоит в том, что процессы

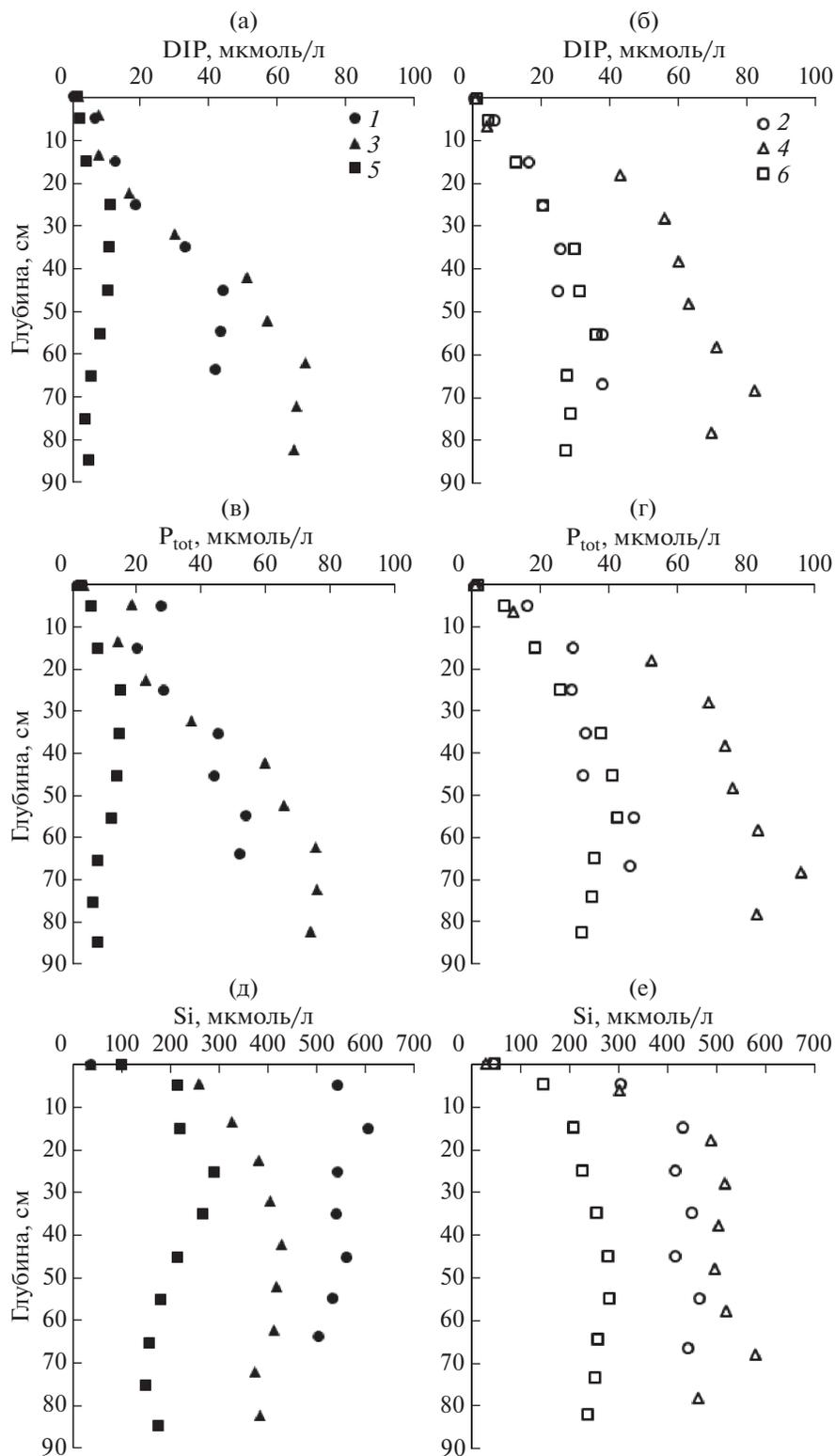


Рис. 5. Профили концентраций биогенных веществ в поровой воде донных отложений в б. Воевода (1, 2), б. Новгородская (3, 4), зал. Угловой (5, 6), DIP (а, б), P_{tot} (в, г), кремния (д, е). Донные отложения (1, 3) покрыты zostерой морской. Сентябрь, октябрь, 2019 г.

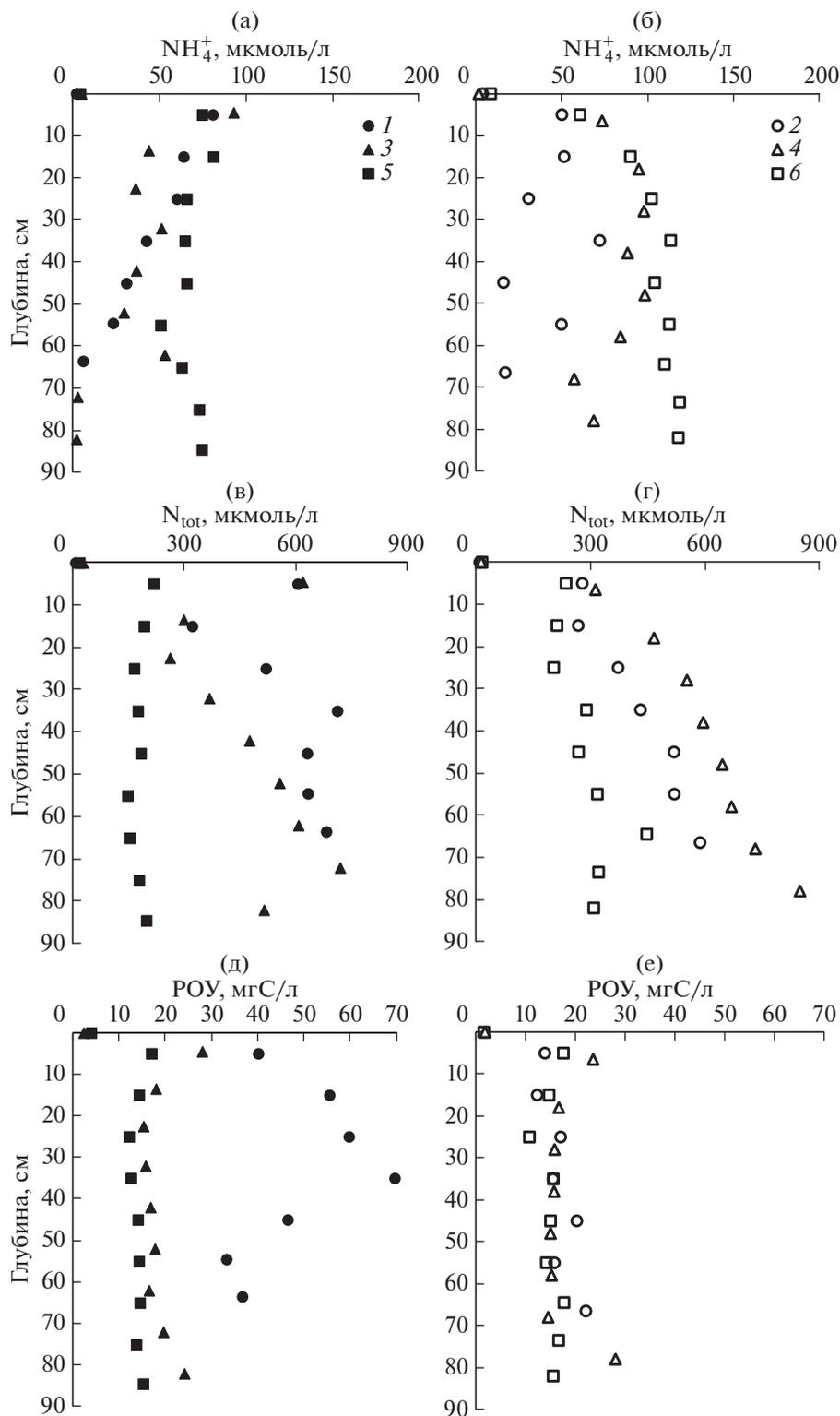


Рис. 6. Профили концентраций иона аммония (а, б), общего растворенного азота (N_{tot}) (в, г), PO_4 (д, е) в поровой воде донных отложений в б. Воевода (1, 2), б. Новгородская (3, 4), зал. Угловой (5, 6). Донные отложения (1, 3) покрыты zostерой морской. Сентябрь, октябрь, 2019 г.

биотурбации и ирригации направлены на сглаживание (уничтожение) градиентов концентраций (Boudreau, 1997). Тем не менее, эти процессы нельзя рассматривать как диффузию, т.к. их интенсивность зависит от содержания ОУ в твердой фазе (питание для инфавуны), сезона и локальной заселенности донных отложений инфавуной (Verrier, 1980). Указанные выше особенности проявления биотурбации согласуются с полученными нами коэффициентами биотурбации (табл. 4), которые для исследованных бассейнов находились в пределах 56.2 (ст. 4) – 4.8 см²/сут (ст. 6) и, как правило, более высокие значения D_B соответствовали более высоким значениям концентраций ОУ. Очевидно, что высокое содержание ОУ оказывает важное влияние на интенсивность подвижной деятельности инфавуны. Ранее нами были получены коэффициенты биотурбации 107.6, 14.5 и 3.0 см²/сут для бухт Воевода, Экспедиция и зал. Угловой, соответственно (Тищенко и др., 2020). В сравнении с другими литературными данными (Green et al., 2002), коэффициенты биотурбации, полученные нами, как правило, в 10 раз выше. Однако, в этой же работе приводятся “экстремально высокие значения”, полученные на основе изотопа ²³⁴Th – 3.6, 72.6 см²/сут, которые соизмеримы с нашими результатами. Натурные эксперименты по изучению скорости биотурбации в области гипоксии в Северном море с использованием бромид-иона в качестве трассера дали такой же порядок коэффициента биотурбации, как и наши результаты для ст. 3 (б. Новгородская) – 13 см²/сут (Forster et al., 1995).

Также интенсивность деятельности инфавуны оказывает влияние на значения градиентов концентраций в верхнем слое осадков (Verrier, 1980). Градиенты концентраций на границе раздела вода–дно рассчитывали с использованием эмпирических уравнений (3). Производная уравнения (3) при значении $x = 0$ соответствует градиенту концентрации на границе раздела вода–дно. Подобный путь использовался ранее (Sayles, 1979), однако градиенты концентраций в работе (Sayles, 1979) рассчитывались для глубины осадка 5 см (исследовались осадки открытого Атлантического океана). В нашем случае, расчет для глубины осадка в 5 см приводит к уменьшению градиента концентрации в 1.2–2 раза.

Потоки, F_i , рассчитанные с помощью третьего члена уравнения (4) представлены в табл. 4. Они, как правило, на порядок больше (по абсолютной величине) в сравнении с потоками, рассчитанными из закона Фика. В литературе опубликовано много результатов измерения потоков на шельфе с помощью “боксовых” экспериментов (Вершинин, 1999). Эти результаты хорошо согласуются с рассчитанными нами с помощью третьего члена уравнения (4). Например, для шельфа Балтий-

ского моря (Пуцкий залив), для двух станций А.В. Вершининым были получены потоки DIP – dissolved inorganic phosphorus: –8.8 и –2.4 г/(м² год); NH₄⁺: –1.0 и –1.5 г/(м² год); Si: –17.6 и –21.5 г/(м² год) (Вершинин, 1999). Тот же порядок потоков был получен для эстуарной акватории р. Потомак, DIP: –0.2...–3.4 г/(м² год); NH₄⁺: –1.1...–33.2 г/(м² год); Si: –20.4...–194.2 г/(м² год) (Callender et al., 1982). В последней работе авторы объясняют высокие значения потоков ирригационными способностями инфавуны. Мы также полагаем, что биотурбационные и ирригационные способности инфавуны играют важную роль в обмене веществом между поровой и придонной водой. В этой связи следовало бы ожидать более интенсивных потоков в осадках с высоким содержанием ОУ. В какой-то мере такая тенденция соблюдается. Однако максимальные потоки биогенных веществ, обусловленные биотурбацией, были получены для ст. 4, где верхний слой осадка содержал только 2.78% ОУ, что более чем в два раза меньше в сравнении с кернами для ст. 1, 3. Следует также отметить, что минеральные формы биогенных веществ поглощаются корнями zostеры для ее роста (Romero et al., 2006; Touchette Burkholder, 2000), что приводит к уменьшению градиентов концентраций между поровой и придонной водой на ст. 1 и 3 (табл. 4). Таким образом, на ст. 4, где отсутствуют поля zostеры получены самые высокие потоки биогенных веществ, поскольку для этой станции характерен высокий коэффициент биотурбации и высокие градиенты концентраций.

Известно, что Амурский залив является эвтрофированной акваторией. Основными источниками биогенных веществ для Амурского залива служат река Раздольная и сточные воды города Владивостока (Звалинский и др., 2013). Потоки биогенных веществ от этих источников приводят к сезонной гипоксии Амурского залива (Тищенко и др., 2011). Суммарные годовые потоки биогенных веществ в Амурский залив в среднем составляют 0.22, 0.59, 2.5 и 5.35 г/(м² год) для DIP, P_{tot}, DIN (dissolved inorganic nitrogen) и N_{tot}, соответственно (Звалинский и др. 2013). В расчетах потоков была принята общая площадь Амурского залива, равная 1000 км². Из табл. 4 следует, что потоки DIP и P_{tot} на границе раздела вода–дно для ст. 1 – 4, NH₄⁺ и N_{tot} для ст. 1 и 4 выше, в сравнении с потоками этих биогенных веществ в Амурский залив, обусловленных суммой потоков от р. Раздольной и от канализационных стоков г. Владивостока. Для остальных исследуемых станций значения потоков на границе раздела вода–дно соизмеримы с суммарными потоками азота и фосфора, приходящимися на единицу площади

залива и обуславливающими эвтрофикацию Амурского залива. Однако существуют особенности в потоках биогенных веществ, обусловленных рекой и на границе раздела вода–дно, которые влияют на состояние экосистемы. Потоки биогенных веществ, обусловленные стоком р. Раздольной, характеризуются чрезвычайной временной неравномерностью (более чем на два порядка). Эта временная неравномерность обусловлена муссонным климатом, который приводит к неравномерности стока воды реки Раздольной (Михайлик и др., 2011). В период паводка, речные воды покрывают поверхностный слой акватории Амурского залива. Сочетание высоких концентраций биогенных веществ в эвфотическом слое с ФАР приводит к высокой интенсивности продукции фитопланктона, основным видом которого являются диатомеи (Коновалова, 1972). Осевший на дно залива фитопланктон подвергается микробиологической деструкции. В глубокой части залива, в центральной котловине, куда не проникает ФАР, микробиологической деструкции диатомей приводит к гипоксии придонных вод (Тищенко, 2013). Таким образом, продукция в верхнем эвфотическом слое и деструкция на дне залива, куда не проникает ФАР дистанционно разделены. В этом случае эвтрофикация залива речными водами приводит к гипоксии придонных вод залива.

Эвтрофикация мелководных бассейнов (наш случай), обусловленная потоками биогенных веществ на границе вода–дно, в большинстве случаев не приводит к формированию гипоксии, поскольку из-за малых глубин ФАР проникает до дна бассейна. Продукты деструкции – минеральные формы биогенных веществ тут же начинают участвовать в образовании биомассы ОВ через их потребление корнями и листьями zostеры (Romero et al., 2006), а также фитопланктона. Образование биомассы ОВ посредством фотосинтеза генерирует кислород, что предотвращает образование гипоксии/аноксии. Концентрации DIP в мелководных морских бассейнах, покрытых лугами морских трав, обычно находятся в диапазоне 0.1–1.7 и 0.3–20 мкмоль/л в морской и поровой воде, соответственно (Touchette Burkholder, 2000). Для ионов аммония диапазон концентраций в морской и поровой водах составляет 0–3.2 и 1–180 мкмоль/л. Эти значения сравнимы с результатами, полученными нами как для морской воды (табл. 2), так и для поровой воды (рис. 5, 6). Из полученных нами концентраций неорганических форм биогенных веществ и общих форм растворенного фосфора и азота (табл. 2, рис. 2), а также глубины фотического слоя, следует, что лимитирующим фактором фотосинтеза исследуемых акваторий является вторичное звено пищевой цепи. Оценка эвтрофного статуса мелководных бассейнов, содержащих морские травы, является сложной задачей и не может быть установлена посредством прямых измерений

концентраций биогенных веществ (Burkholder et al., 2007). В этом случае используется косвенный признак – увеличение доли фитопланктона в первичной продукции в сравнении с zostерой (Burkholder et al., 2007; Ralph et al., 2006). На рис. 3 показаны высокие концентрации хлорофилла в исследуемых бассейнах. Подводным фотографированием установлено существенное покрытие листьев zostеры охристыми нитями диатомей (эпифитон). Эти факты, а также высокая мутность биологического происхождения исследуемых бассейнов в условиях малых полусуточных приливов, 20–50 см (Супранович, Якунин, 1976), указывают на то, что заросли zostеры в бухтах Воевода и Новгородская находятся в стадии деградации, а в зал. Угловой zostера практически исчезла. Основная причина этого – человеческая деятельность. По нашим оценкам, не менее 50% акватории б. Воевода занято аквакультурой (разведение мидии, гребешка, трепангов, устриц). Также ведется добыча лечебной грязи. В б. Новгородской проводится разведение трепанга, гребешка и мидии (Гаврилова, Кондратьева, 2018). На наш взгляд, для исследуемых бухт существует вероятность повторения судьбы зал. Угловой, в котором подводным фотографированием не были установлены луга морских трав, хотя в 1980 г. они были в северной и, частично, центральной частях залива (Тищенко и др., 2021). Основная причина деградации экосистемы зал. Угловой – эвтрофикация. Эвтрофикация обусловлена ослаблением водообмена между Амурским заливом и зал. Угловой в результате строительства в южной части залива дюкера для канализационных стоков и низководного моста на полуостровов Де-Фриз. Вторая причина – усиление стока канализационных вод в связи с развитием жилищного строительства на северном побережье залива (Тищенко и др., 2021).

ВЫВОДЫ

На основе данных о концентрациях биогенных веществ в придонной и поровой водах рассчитаны потоки биогенных веществ на границе раздела вода–дно на шести станциях в трех мелководных бассейнах зал. Петра Великого: б. Воевода, б. Новгородская, зал. Угловой, осадки которых содержат высокие концентрации ОУ. Найдено, что потоки биогенных веществ из донных осадков в морскую воду, оцененные с учетом биотурбации, примерно на порядок больше потоков, рассчитанных по закону Фика. Установлено, что самые высокие концентрации ОУ – 6.5, 5.5% соответствуют верхним горизонтам донных отложений, отобранных в местах, покрытых zostерой морской в бухтах Воевода и Новгородская, соответственно. Самые высокие потоки на границе раздела вода–дно получены для станции в б. Новгородская, где содержание ОУ в верхнем слое

осадка составляло 2.8%. Величины годовых потоков биогенных веществ на границе раздела вододно соизмеримы с суммарными годовыми потоками от р. Раздольной и коммунальных стоков г. Владивостока в Амурский залив, приходящимися на 1 м². Зостера морская находится в угнетенном состоянии в бухтах Воевода и Новгородская и практически исчезла в зал. Угловой.

Работа была выполнена по инициативе д. г. н. Петра Николаевича Маккавеева.

Работа была выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ, № 19-35-50042 "мол_нр", № 20-05-00381-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аникеев В.В., Дударев О.В., Касаткина А.П., Колесов Г.М. (1996) Влияние терригенных и биогенных факторов на формирование седиментационных потоков химических элементов в прибрежной зоне Японского моря. *Геохимия*, (1), 59-72.
- Барабанщиков Ю.А., Тищенко П.Я., Семкин П.Ю., Михайлик Т.А., Косьяненко А.А. (2018) Условия образования лечебных грязей в бухте Воевода (Амурский залив, Японское море). *Известия ТИНРО*. **192**, 167-176.
- Барабанщиков Ю.А., Тищенко П.Я., Семкин П.Ю., Волкова Т.И., Звалинский В.И., Михайлик Т.А., Сагалаев С.Г., Сергеев А.Ф., Тищенко П.П., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М. (2015) Сезонные гидролого-гидрохимические исследования бухты Воевода (Амурский залив, Японское море). *Известия ТИНРО*. **180**, 161-178.
- Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г., Лисицын А.П. (1979) Модель накопления органического углерода в донных осадках Тихого океана. *Геохимия*. (6), 918-927.
- Блиновская Я.Ю. (2001) Ландшафтная характеристика и оптимизация природопользования в прибрежно-морской зоне залива Посьета. Дис. ... канд. геогр. наук. Владивосток: Тихоокеанский институт географии, 225 с.
- Вершинин А.В. (1999) Химический обмен на границе раздела придонная вода – морское дно (Проблемы теории и методов исследования). Дис. ... докт. хим. наук. М.: Институт ГЕОХИ им. В.И. Вернадского, 381 с.
- Волков И.И. (1979) Окислительно-восстановительные процессы диагенеза осадков. *Химия океана*. М.: Наука, **2**, 363-413.
- Гаврилова Г.С., Кондратьева Е.С. (2018) Результаты хозяйственной деятельности и проблемы развития марикультуры залива Посьета (Японское море) в 2000–2015 гг. *Известия ТИНРО*. **195**, 229-243.
- Звалинский В.И., Тищенко П.П., Михайлик Т.А., Тищенко П.Я. (2013) Эвтрофикация зал. Петра Великого. *Океанологические исследования дальневосточных морей и северо-западной части Тихого океана*. Владивосток: Дальнаука. **1**, 260-293.
- Иванов М.В. (1979) Распространение и геохимическая деятельность бактерий в осадках океана. *Химия океана*. М.: Наука, **2**, 363-413.
- Коновалова Г.В. (1972) Сезонная характеристика фитопланктона в Амурском заливе Японского моря. *Океанология*. **12**, 123-128.
- Лейн А.Ю., Саввичев А.С., Русанов И.И., Павлова Г.А., Беляев Н.А., Крейн К., Пименов Н.А., Иванов М.А. (2007) Биогеохимические процессы в Чукотском море. *Литология и полезные ископаемые*. (3), 247-266.
- Лоция северо-западного берега Японского моря* (1996) СПб.: ГУНИО МО, 354 с.
- Михайлик Т.А., Тищенко П.Я., Колтунов А.М., Тищенко П.П., Швецова М.Г. (2011) Влияние реки Раздольной на экологическое состояние вод Амурского залива (Японское море). *Водные ресурсы*. **38**, 474-484.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. (2009) Органическое вещество мирового океана. *Геология и геофизика*. **50**, 401-411.
- Супранович Т.И., Якунин Л.П. (1976) *Гидрология залива Петра Великого*. Ленинград: Гидрометеиздат. 198 с.
- Тищенко П.П. Сезонная гипоксия Амурского залива: автореф. дис. ... канд. геогр. наук. Владивосток, 2013. 16 с.
- Тищенко П.Я., Лобанов В.Б., Звалинский В.И., Сергеев А.Ф., Волкова Т.И., Колтунов А.М., Михайлик Т.А., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Швецова М.Г. (2011) Сезонная гипоксия Амурского Залива (Японское море). *Известия ТИНРО*. **165**, 108-129.
- Тищенко П.Я., Барабанщиков Ю.А., Павлова Г.Ю., Рюмина А.А., Сагалаев С.Г., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Уланова О.А., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Тибенко Е.Ю. (2021) Гидрохимическое состояние залива Угловой (Амурский залив) в разные сезоны. *Известия ТИНРО*. **201**, 138-157.
- Тищенко П.Я., Медведев Е.В., Барабанщиков Ю.А., Павлова Г.Ю., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Уланова О.А., Тибенко Е.Ю., Орехова Н.А. (2020) Органический углерод и карбонатная система в донных отложениях мелководных бухт залива Петра Великого (Японское море). *Геохимия*. **65**, 583-598.
- Tishchenko P.Ya., Medvedev E.V., Barabanshchikov Yu.A., Pavlova G.Yu., Sagalaev S.G., Tishchenko P.P., Shvetsova M.G., Shkirnikova E.M., Ulanova O.A., Tibenko E.A., Orekhova N.A. (2020) Organic Carbon and Carbonate System in the Bottom Sediments of Shallow Bights of the Peter the Great Bay (Sea of Japan). *Geochem. Int.* **58**, 704-718.
- Behrens E.W. (1980) On sedimentation rates and porosity. *Marine Geology* **35**, M11-M16.
- Berner R.A. (1980) *Early Diagenesis. A Theoretical Approach*. Princeton, N.J.: Princeton University Press, 241 p.
- Boudreaux B.P., Meysman F.J.R., Jack J. (2004) Middelburg Multicomponent ionic diffusion in porewaters: Coulombic effects revisited. *Earth Planetary Science Letters*. **222**, 653-666.
- Boudreaux B.P. (1997) *Diagenetic models and their implementation. Modelling transport and reactions in aquatic sediments*. Berlin: Springer-Verlag, 414 p.
- Burkholder J.M., Tomasko D.A., Touchette B.W. (2007) Seagrasses and eutrophication. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **350**, 46-72.
- Callender E., Hammond D.E. (1982) Nutrient Exchange across the Sediment-water Interface in the Potomac River Estuary. *Estuarine, Coastal Shelf Science*. **15**, 395-413.
- De La Rocha C.L. (2006) The biological pump. *Treatise on Geochemistry* Amsterdam: Elsevier. **6**, 83-111.

- Emerson S., Hedges J. (2006) Sediment Diagenesis and Benthic Flux. *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier. **6**, 293-319.
- Forster S., Graf G., Kitlar J., Powilleit M. (1995) Effects of bioturbation in anoxic and hypoxic conditions: a microcosm experiment with a North Sea sediment community. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **116**, 153-161.
- Gieskes J.M. (1975) Chemistry of Interstitial Waters of Marine Sediments. *Annual Review Earth Planetary Sciences.* **3**, 433-453.
- Green M.A., Aller R.C., Cochran J.K., Lee C., Aller J.Y. (2002) Bioturbation in shelf/slope sediments off Cape Hatteras, North Carolina: the use of ^{234}Th , Chl-a, and Br to evaluate rates of particle and solute transport. *Deep-Sea Res. II.* **49**, 4627-4644.
- Kristensen E., Penha-Lopes G., Delefosse M., Valdemarsen M., Quintana C.O., Banta G.T. (2012) What is bioturbation? The need for a precise definition for fauna in aquatic sciences. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **446**, 285-302.
- Lerman A. (1978) Chemical exchange across sediment – water interface. *Ann. Rev. Earth Planet.* **6**, 281-303.
- Levin L., Blair N., DeMaster D., Plaia G., Fornes W., Martin C., Thomas C. (1997) Rapid subduction of organic matter by malvanid polychaetes on the North Carolina slope. *J. Mar. Res.* **55**, 595-611
- Middelburg J.J. and Levin L.A. (2009) Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry *Biogeosciences.* **6**, 1273-1293.
- Pilgrim D.A. (1987) Measurement and estimation of the extinction coefficient in turbid estuarine waters. *Cont. Shelf Res.* **7**, 1425-1428.
- Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. (1963) The influence of organisms on the composition of seawater. *The Sea* (Ed. Hill. M.N.) N.Y.: Interscience. **2**, 26-77.
- Romero J., Lee K.-S., Pérez M., Mateo M.A., Alcoverro T. (2006) *Nutrient dynamics in seagrass ecosystems. Seagrasses: Biology, Ecology Conservation.* Netherlands: Springer, 227-254.
- Ralph, P.J., Tomasko, D., Moore, K., Seddon S., Macinnis-Ng C.M.O. (2006) *Human impacts on seagrasses: eutrophication, sedimentation, and contamination. Seagrasses: Biology, Ecology Conservation.* Netherlands: Springer, 567-593.
- Rullkotter J.G. (2006) Organic Matter: The Driving Force for Early Diagenesis. *Marine Geochemistry.* Horst D. Schulz, Matthias Zabel Eds, 2-nd edition, Berlin Heidelberg, N.Y.: Springer-Verlag, 125-168.
- Sayles F.L. (1979) The composition and diagenesis of interstitial solutions-I. Fluxes across the seawater-sediment interface in the Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **43**, 527-549.
- Schults H.D. (2006) Quantification of Early Diagenesis: Dissolved Constituents in Marine Pore Water. *Marine Geochemistry/* Horst D. Schulz, Matthias Zabel Eds, 2-nd edition / Berlin Heidelberg, N.Y.: Springer-Verlag, 75-124.
- Sun M., Aller R.C., Lee C. (1991) Early diagenesis of chlorophyll-a in Long Island Sound sediments: A measure of carbon flux and particle reworking. *J. Mar. Res.* **49**, 379-401.
- Touchette B.W., Burkholder J.M. (2000) Review of nitrogen and phosphorus metabolism in seagrasses. *J. Exp. Marine Bio. Ecol.* **250**, 133-167.
- Wang J.N., Zhao L., Wei H. (2012) Variable diffusion boundary layer and diffusion flux at sediment-water interface in response to dynamic forcing over an intertidal mudflat. *Chin. Sci. Bull.* **57**, 1568-1577.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КВАРЦ-ЛАЗУЛИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ГОРЕ ЧЕРНАЯ, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ (ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ)

© 2022 г. Н. В. Сокерина^а, *, Н. Ю. Никулова^а, *, М. Ю. Сокерин^а, *,
С. И. Исаенко^а, *, С. О. Зорина^б, **

^аИнститут геологии имени академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
Первомайская, д. 54, Сыктывкар, 167982 Россия

^бКазанский (Приволжский) федеральный университет, Кремлевская ул. 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: nvsokerina@rambler.ru

**e-mail: svzorina@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.04.2021 г.

После доработки 25.01.2022 г.

Принята к публикации 27.01.2022 г.

Впервые проведено изучение флюидных включений в кварце и лазулите ($Mg, Fe^{2+}Al_2(OH, PO_4)_2$ в кварц-лазулит-гематит-турмалиновых жилах горы Черная на Приполярном Урале. Флюидные включения в лазулите и в кварце очень похожи. Гомогенизация основной массы включений в лазулите происходит при 155–220°C, в кварце 147–235°C, соленость меняется в пределах 12.5–15.0, и 10.7–15.7 мас. % $NaCl_{кв}$ соответственно. Температура эвтектики водно-солевого раствора в обоих случаях изменяется в пределах –31...–40°C, что свидетельствует о присутствии в минералообразующем флюиде солей магния, натрия и железа. Газовая фаза флюидных включений представлена углекислым газом и азотом приблизительно в равных пропорциях.

Ключевые слова: лазулит, гематит, кварц, флюидные включения, условия образования

DOI: 10.31857/S0016752522090072

ВВЕДЕНИЕ

На Приполярном Урале широко развиты кварцевые жилы, формирование которых происходило на разных этапах геологического развития региона, в широком возрастном диапазоне. Масштабное изучение кварцевых жил, метасоматических изменений вмещающих пород и условий их образования проводилось в связи с определением технологических свойств кварца и выявлением в них золото-сульфидной минерализации (Кузнецов, 2012; Сокерина, 2011 и др.). В то же время, условия образования кварцевых жил с лазулитовой минерализацией до настоящего времени остаются слабо изученными. Мы предприняли попытку выяснения генезиса таких жил на основе оценки физико-химических особенностей минералообразования, установленных при изучении флюидных включений в кварце и лазулите из жильной минерализации проявления горы Черной, расположенного в северной части Желаннинского кварцевожильного поля.

Проявление приурочено к зоне крутопадающего разлома взбросового характера в поле развития кварцитопесчаников обеизской свиты ниж-

него ордовика. Лазулитсодержащие кварцевые жилы мощностью до 1 м выявлены в элювиальных развалах и коренных выходах обеизских кварцитопесчаников и контролируются многочисленными опережающими трещинами. Их формирование связывается с ранней хрусталеносной стадией кварцевожильной минерализации Желаннинского кварцевожильного поля. Кварц в жилах молочно-белый с участками бесцветного, с параллельно-шестоватой крупнозернистой структурой и редкими хрусталеносными пустотами, содержит минеральные включения (Репина, 2016). Наиболее распространенными минералами являются турмалин, лазулит и гематит. Кроме того, присутствуют дистен, хлоритоид, рутил, мусковит, алунит, андалузит, апатит, аугелит, флоренсит и сванбергит (Литошко, Буканов, 1989; Репина, 2015; Репина, 2016). Лазулит встречается в кварцевых жилах, образуя в них рассеянную вкрапленность, гнезда и скопления неправильной формы. Он имеет ярко выраженный синий цвет, полупрозрачный, местами почти непрозрачный. Размер зерен и частично ограненных кристаллов обычно не превышает первых миллиметров, но есть и более крупные. С.А. Репиной описаны еди-

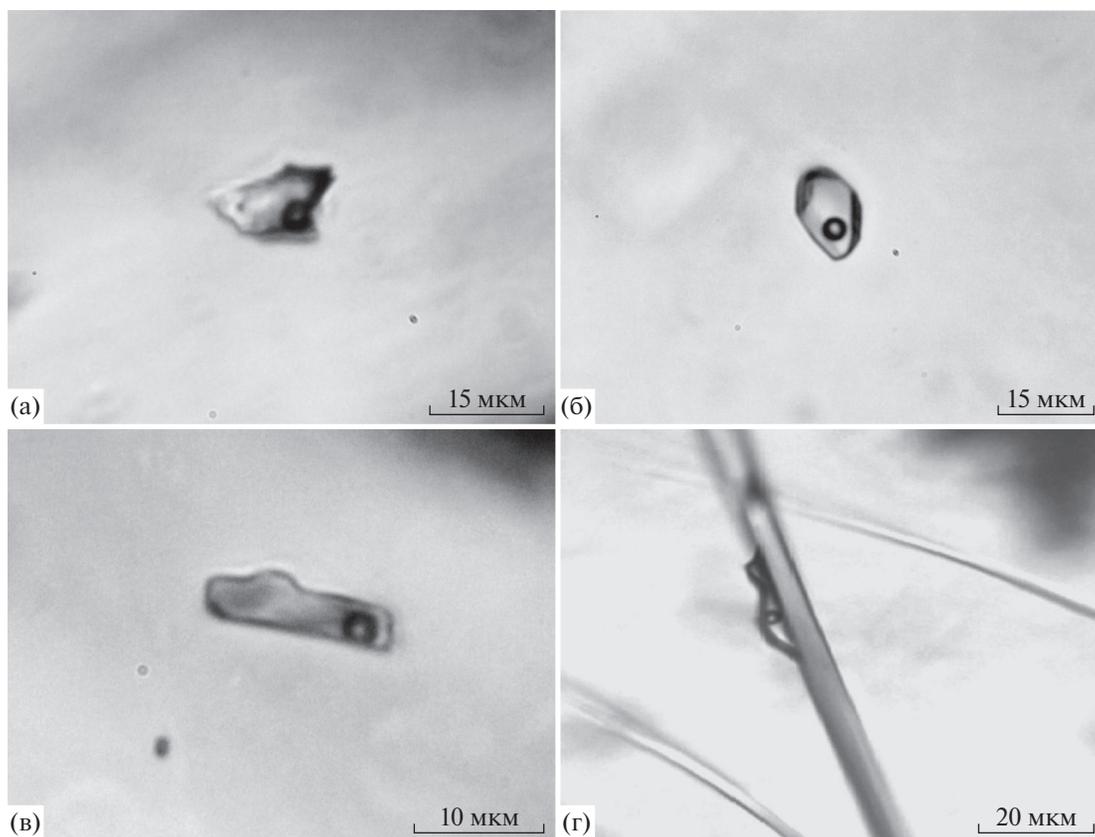


Рис. 1. Типичные первичные флюидные включения в: а – лазулите; б, в – крупнозернистом кварце; г – на границе кварца и турмалина.

нические образцы размером в 10 см (Репина, Попова, 2015). Более подробно с геологическим строением и минералогическими особенностями проявления можно ознакомиться в работах (Ефанова и др., 2004; Литошко, Буканов, 1989; Никулова и др., 2003; Репина, Попова, 2015; Репина, 2016).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение флюидных включений в кварце проведено в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в полированных пластинах методами гомогенизации и криометрии с использованием термо-криостатика THMSG600 фирмы Linkam. Погрешность измерений $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Соленость растворов во включениях измерялась по температуре плавления льда (Bodnar, Vityk, 1996). Солевой состав включений определялся по температуре эвтектики водно-солевой системы (Борисенко, 1977). Газовый состав индивидуальных включений изучался на высокоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. Для регистрации спектров применялась решетка спектрометра 600 ш/мм, размер конфокального отверстия составлял 300 и 500 мкм, щель – 100 мкм, мощность

возбуждающего излучения He-Ne лазера (длина волны 632.8 нм) – 20 мВт, Ar⁺ лазера – 120 мВт (514.5 нм). Содержания газов подсчитывались по методике (Burke, 2001).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения условий минералообразования нами изучены первичные и первично-вторичные включения в лазулите и кварце. К первичным отнесены те, которые встречаются поодиночке или небольшими группами, к первично-вторичным – в мелких трещинах, не выходящих за пределы индивидов. За температуру минералообразования условно принята температура гомогенизации флюидных включений, которая является минимально возможной температурой минералообразования. Для определения истинной температуры минералообразования необходимо ввести поправку на давление. Так для кварца месторождения Желанное, которое расположено в непосредственной близости и, вероятно, образовано при близких температурах и давлениях, эта поправка не превышает 15°C (Козлов, 1998).

В лазулите изучены первичные включения (рис. 1а). Они содержат 5–10 об. % газовой фазы.

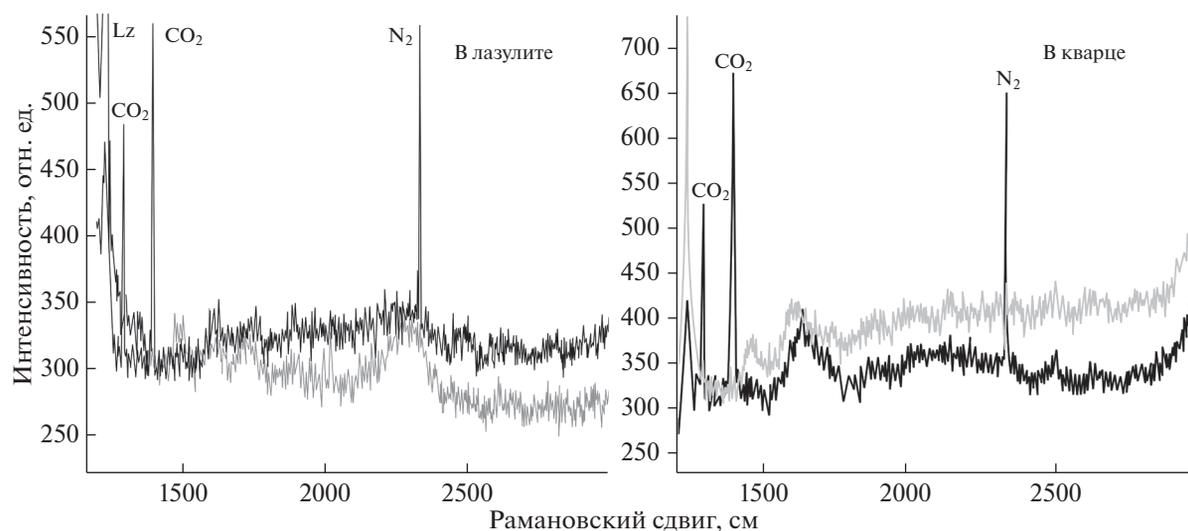


Рис. 2. Типичные рамановские спектры газовой фазы флюидных включений в лазулите и кварце.

Температура гомогенизации составляет 155–220°C. Плавление эвтектики происходит при –31...–40°C, что может свидетельствовать о присутствии в жидкой фазе солей магния, натрия и железа, соленость меняется от 12.5 до 15.0 мас. % $\text{NaCl}_{\text{экв}}$. Включения имеют разнообразную форму, иногда с элементами огранки, размер включений не превышает 30 мкм. При охлаждении гетерогенизация газовой фазы не наблюдается (это касается и ниже описанных включений). Вместе с лазулитом практически всегда встречается гематит, что, вероятно, вызвано близостью условий их образования.

В крупнозернистом кварце изучены первичные и первично-вторичные включения. Первичные включения содержат 5–10 об. % газовой фазы (рис. 1б, 1в) и характеризуются температурой гомогенизации 204–235°C. Плавление эвтектики наблюдается при температурах –31...–40°C, что может свидетельствовать о присутствии в жидкой фазе солей магния, натрия и железа. Соленость меняется от 11.0 до 15.7 мас. % $\text{NaCl}_{\text{экв}}$. Форма включений разнообразная, иногда с элементами

огранки, размер включений не превышает 30 мкм. Встречены единичные включения, содержащее до 25 об. % газовой фазы с температурой гомогенизации до 393°C, соленостью до 17.7 мас. % $\text{NaCl}_{\text{экв}}$ и температурой эвтектики –44, –52°C.

Первично-вторичные включения в крупнозернистом кварце содержат 5–10 об. % газовой фазы, температура гомогенизации равна 147–182°C. Температура эвтектики колеблется от –31 до –39°C, что характерно для водных растворов солей магния, натрия и железа. Соленость меняется от 10.7 до 15.7 мас. % $\text{NaCl}_{\text{экв}}$. Форма включений разнообразная, иногда с элементами огранки, размер включений не превышает 30 мкм.

Кварц иногда содержит тонкие игольчатые кристаллы турмалина. В самом турмалине видимые флюидные включения нами не обнаружены. Но на границе кварц-турмалин нами встречено единичное флюидное включение (рис. 1г), которое содержит 5–10 об. % газовой фазы и гомогенизируется при температуре около 130–140°C. Плавление эвтектики в нем наблюдается при температуре –23°C, что, вероятно, свидетельствует о присутствии в составе жидкой фазы хлорида натрия. Соленость раствора равна 12.8 мас. % $\text{NaCl}_{\text{экв}}$.

Методом рамановской спектроскопии установлено, что газовый состав флюидных включений в лазулите и кварце весьма схож и состоит из углекислого газа и азота приблизительно в равных пропорциях с незначительными вариациями (табл. 1, рис. 2).

Таблица 1. Состав газов в флюидных включениях

| № | CO ₂ | N ₂ | № | CO ₂ | N ₂ |
|------------|-----------------|----------------|----------|-----------------|----------------|
| | мол. % | | | мол. % | |
| В лазулите | | | В кварце | | |
| 1 | 37.9 | 62.1 | 7 | 47.0 | 53.0 |
| 2 | 63.8 | 36.2 | 8 | 51.4 | 48.6 |
| 3 | 40.9 | 59.1 | 9 | 45.1 | 54.9 |
| 4 | 54.8 | 45.2 | 10 | 57.7 | 42.3 |
| 5 | 48.9 | 51.1 | | | |
| 6 | 50.6 | 49.4 | | | |

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление результатов изучения флюидных включений в лазулите и кварце выявило их

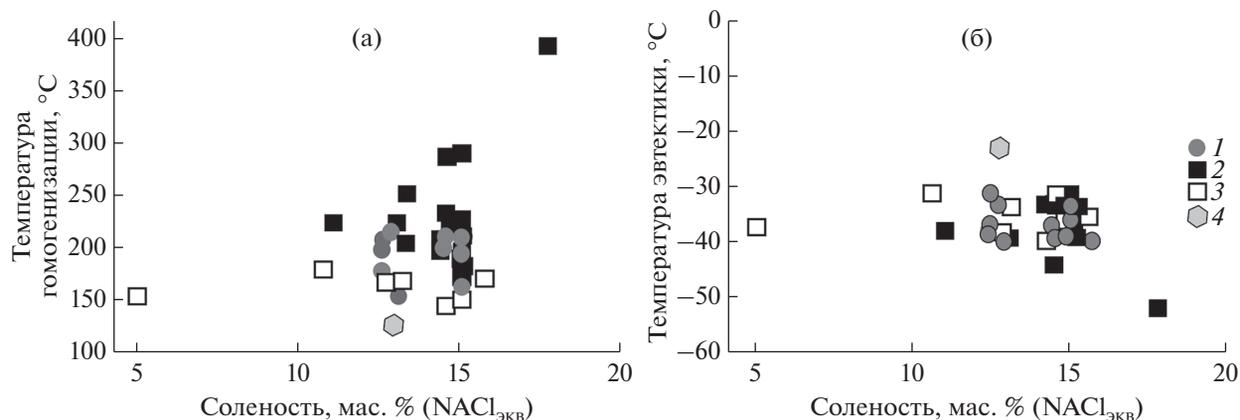


Рис. 3. а – Соотношение между температурой гомогенизации и соленостью жидкой фазы флюидных включений; б – соотношение между температурой эвтектики и соленостью жидкой фазы флюидных включений: 1 – первичные включения в лазулите; 2 – первичные включения в крупнозернистом кварце; 3 – первично-вторичные включения в крупнозернистом кварце; 4 – включение на границе кварц-турмалин.

схожесть. Гомогенизация основной массы первичных включений в лазулите происходит при 155–220°C, в кварце 204–235°C, соленость меняется в пределах 12.5–15.0 и 11.0–15.7 мас. % $\text{NaCl}_{\text{экв}}$ соответственно (рис. 3а). Температура эвтектики водно-солевого раствора в обоих случаях обычно изменяется в пределах –31...–40°C (рис. 3б), что свидетельствует о присутствии в минералообразующем флюиде солей магния, натрия и железа.

Газовый состав минералообразующего флюида также практически постоянен и представлен углекислым газом и азотом приблизительно в равных количествах (табл. 1). Все перечисленные факторы и наличие участков индукционных поверхностей совместного роста минералов (Репина, Попова, 2015) доказывают, что формирование кварцевой и лазулитовой минерализаций произошло близкоодновременно из одного флюида. Температура гомогенизации первичных включений в кварце немного выше, чем в лазулите, это связано с его более ранним началом кристаллизации при более высоких температурах.

Вариации температур эвтектик (–31...–40°C) являются следствием неоднородности солевого состава в сингенетичных включениях и, скорее всего, связаны с образованием в условиях колеблющихся концентраций минералообразующих флюидов.

Лазулит в жилах обычно встречается с гематитом, что, вероятно, свидетельствует о близких условиях образования.

Присутствие единичных первичных включений с более высокой соленостью, температурой гомогенизации и отличающиеся по составу растворенных солей в жидкой фазе может указывать на существование реликтов более ранней генерации кварца. Наличие большого количества рас-

шнурованных включений свидетельствует о преобразовании кварцевых жил.

Источником вещества для образования лазулит-гематитовой минерализации могли быть как вмещающие породы, так и глубинные растворы. Высокая тектоническая нарушенность данного района сделала его весьма проницаемым для гидротермальных флюидов различного происхождения. Фосфор и другие компоненты могли поступать из отложений алькесвожской толщи, сложенной переотложенными продуктами кембрийской коры выветривания по вендским базальтоидам. В эту толщу железо и фосфор, вероятнее всего, попали при размыве фосфатоносных кор выветривания по подстилающим базитам саблегорской свиты позднерифейско-ранневендского возраста. Далее, при метаморфизме, фосфорсодержащие гидроокислы железа могли образовать лазулит-гематитовую минерализацию (Юдович и др., 2002).

Изотопные исследования флюидных включений кристаллов горного хрусталя месторождения Желанного, расположенного в 5 км к югу от описываемого проявления, выявили повышенные содержания радиогенных аргона и гелия, источником которых считаются породы протерозойского возраста (Козлов и др., 1998). Предположение о существовании глубинного источника вещества согласуется, также с данными (Никулова и др., 2003), полученными при изучении сванбергитовой минерализации в обейских песчаниках, которые вмещают изученные нами кварцевые жилы.

Как было показано выше, газовый состав флюидных включений в жильном кварце и лазулите характеризуется высоким содержанием азота (около 50 мол. %). К сожалению, в литературе очень мало данных по газовому составу флюидных включений в лазулите других регионов. Так, например, гималайские лазулиты содержат в ос-

новном углекислый газ (Chauhan et al., 2019). Сведений не достаточно для выводов, но, возможно, углекислотно-азотный состав, в близких пропорциях, является характерной особенностью лазулитов данного проявления.

По температурам гомогенизации флюидных включений лазулит и кварц похожи на жильный кварц месторождения Желанное (Сокерина, Шанина, 2001; и др.), что подтверждает предположение об их близкоодновременном образовании (Репина, Попова 2015; и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кварц-лазулитовая минерализация формировалась при температурах близких 155–235°C из флюида, содержащего соли магния, натрия и железа в условиях колеблющихся концентраций минералообразующего флюида, который был обогащен углекислым газом и азотом.

Исследование проведено по теме НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГРН № АААА-А17-117121270036-7). Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета, за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания № 671-2020-0049 в сфере научной деятельности, при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по договору № 14.Y26.31.0029 в рамках реализации постановления Правительства № 220.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Борисенко А.С. (1977) Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии. *Геология и геофизика*. (8), 16-27.

Ефанова Л.И., Никулова Н.Ю., Швецова И.В. (2004) Лазулит в кварцито-песчаниках тельпосской свиты (O₁t1) на Приполярном Урале. *Лито-генез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона*. Сыктывкар: Геопринт, № 5. 131-132.

Козлов А.В. (1998) Хрусталеобразующие гидротермальные системы / Диссертация доктора геолого-минералогических наук. Санкт-Петербург: СПбГГИ, 446 с.

Кузнецов С.К., Светова Е.Н., Шанина С.Н., Филиппов В.Н. (2012) Элементы примеси в кварце гидротермально-метаморфогенных жил Приполярноуральской провинции. *Геохимия*. (11), 1016-1031.

Kuznetsov S.K., Svetova E.N., Shanina S.N., Filippov V.N. (2012) Minor elements in quartz from hydrothermal-metamorphic veins in the Nether Polar Ural province. *Geochem. Int.* **50**(11), 911-925.

Литошко Д.Н., Буканов В.В. (1989) Лазулит севера Урала. *Записки ВМО*. Ч.СХVIII. Вып. 1. 35-41.

Никулова Н.Ю., Ефанова Л.И., Швецова И.В. (2003) Сванбергит в песчаниках тельпосской свиты на Приполярном Урале. *Сыктывкарский минералогический сборник № 33*. Сыктывкар: Геопринт. 143-148.

Репина С.А., Попова В.И. (2015) Алюмосульфат-фосфаты в хрусталоносных жилах Желаннинского рудного поля (Приполярный Урал). *Минералогия*. (4), 123-134.

Репина С.А. (2016) *Месторождение жильного кварца и горного хрусталя Желанное*. Екатеринбург: УрО РАН. 287 с.

Сокерина Н.В., Пискунова Н.Н. (2011) Условия роста кристаллов кварца на месторождении Желанное, Приполярный Урал (по данным изучения флюидных и твердых включений). *Геохимия*. (2), 192-202.

Sokerina N.V. and Piskunova N.N. (2011) Growth Condition of Quartz Crystals at the Zhelannoe Deposit in the Nether Polar Urals: Evidence from Fluid and Solid Inclusions. *Geochem. Int.* **49**(2), 181-190.

Сокерина Н.В., Шанина С.Н. (2001) Газово-жидкие включения в жильном кварце месторождения Желанное. *ЗРМО*. (4), 71-78.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Швецова И.В. (2002) Золотоносные кианитовые кварциты в тельпосской свите. *Геохимия древних толщ Севера Урала*. Сыктывкар: Геопринт. 127-130.

Bodnar R.J., Vityk M.O. (1994) Interpretation of microthermometric data for H₂O–NaCl fluid inclusions. *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. Pontignano: Siena. 117-130.

Burke E.A.J. (2001) Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*. **55**, 139-158.

Chauhan D.S., Rajesh S., Rao D. R. (2019) A new occurrence of lazulite from the Main Central Thrust in Kumaun Himalaya, India: fluid inclusion, EPMA and Raman spectroscopy focusing on lazulite in a highly tectonized zone. *Geological Society, London, Special Publications*. **481**, 211-230.