СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 3, 2021

Амфиболиты хребтов Стелмейт и Ширшова (Северо-Западная Пацифика): индикаторы геодинамического режима метаморфизма на конвергентной границе литосферных плит <i>С. А. Силантьев, А. С. Грязнова, В. В. Шабыкова</i>					
Генетический тип и возраст железо-марганцевых отложений Талойского месторождения, Забайкалье					
С. И. Школьник, Л. З. Резницкий, Е. Ф. Летникова, В. Б. Хубанов	216				
Концентрация германия и галлия в природных расплавах и флюидах по данным изучения включений в минералах					
В. Ю. Прокофьев, В. Б. Наумов, В. А. Дорофеева, Н. Н. Акинфиев	231				
Геохимия асфальтенов слабозрелого органического вещества					
Л. С. Борисова, И. Д. Тимошина	251				
Благородные металлы в породах сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации					
Ю. В. Данилова, И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова, В. Б. Савельева, Б. С. Данилов	262				
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ					
Физико-химическая модель поведения скандия в профиле выветривания <i>В. А. Копейкин</i>	275				
Физико-химическое и калориметрическое изучение алюминокопиапита и термодинамические свойства минералов копиапитовой группы					
Л. П. Огородова, Ю. Д. Гриценко, М. Ф. Вигасина, Д. А. Косова, Л. В. Мельчакова, Д. А. Ксенофонтов, С. К. Дедушенко	281				

АМФИБОЛИТЫ ХРЕБТОВ СТЕЛМЕЙТ И ШИРШОВА (СЕВЕРО-ЗАПАДНАЯ ПАЦИФИКА): ИНДИКАТОРЫ ГЕОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА МЕТАМОРФИЗМА НА КОНВЕРГЕНТНОЙ ГРАНИЦЕ ЛИТОСФЕРНЫХ ПЛИТ

© 2021 г. С. А. Силантьев^{а, *}, А. С. Грязнова^а, В. В. Шабыкова^а

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

*e-mail: silantyev@geokhi.ru Поступила в редакцию 16.05.2020 г. После доработки 09.06.2020 г. Принята к публикации 28.06.2020 г.

Объектом изучения служили образцы амфиболитов, отобранных на трех станциях драгирования 249-го рейса НИС "Зонне", одна из которых находилась на северно-западном окончании хребта Стелмейт (приокеанический склон Алеутского глубоководного желоба), а две других – на западном склоне северной части хребта Ширшова (западный сектор Берингова моря). Приведенные данные о петрографических и геохимических особенностях изученных амфиболитов. также как полученные оценки Р-Тусловий их метаморфизма, позволили реконструировать возможную геодинамическую природу их протолита и особенности тектонического режима, сопутствовавшего метаморфизму этих пород. Установлено, что магматический протолит амфиболитов хребта Ширшова был сформирован при плавлении сильно деплетированного мантийного источника и, возможно, является продуктом супрасубдукционного магматизма. Изотопный состав и характер распределения высокозарядных редких элементов в амфиболитах хр. Стелмейт позволяет предполагать, что протолит этих пород был представлен дериватом толеитового расплава, родительского для N-MORB. Характерная ассоциация минералов и *P-T* параметры метаморфизма, установленные в глаукофан-содержащих амфиболитах хребта Ширшова свидетельствуют о том, что протолит этих пород испытал метаморфическое перерождение в зоне субдукции, связанной с мел-палеогеновой Олюторской дугой. Интерпретация возраста и геодинамической природы метаморфизма амфиболитов хребта Стелмейт по существующим данным не может считаться окончательной. Наиболее правдоподобным представляется происхождение этих амфиболитов в зоне субдукции, образованной не позже 55-50 млн лет тому назал и предшествующей современной Алеутской островной луге. Отмирание этой древней зоны субдукции должно было сопровождаться образованием к северу от нее Алеутской дуги и связанной с ней новой зоны субдукции. Согласно этому геодинамическому сценарию на месте старой зоны субдукции был образован офиолитовоый разрез, состоящий из пород мафитультрамафитовой ассоциации и амфиболитов. Однако, предлагаемый геодинамический сценарий бесспорно может служить предметом дискуссии.

Ключевые слова: зоны субдукции, офиолитовые комплексы, океаническая литосфера, мантийный магматизм, метаморфизм, геодинамика, северо-западная Пацифика **DOI:** 10.31857/S0016752521030092

Первые сведения о амфиболитах, участвующих в строении хр. Ширшова, расположенного в западном сегменте Берингова моря и разделяющего Алеутскую и Командорскую глубоководные котловины, были получены в ходе проведения 29-го рейса НИС "Дмитрий Менделеев" в 1982 г. (Силантьев и др., 1985). При драгировании в северной части хребта Ширшова (рис. 1, табл. 1) были подняты амфиболовые сланцы, ассоциирующие с габброидами и долеритами. Значительно позже, в 2016 г., в том же районе во время экспедиционных работ 249-го рейса немецкого НИС "Зонне" были драгированы амфиболиты в петрографическом отношении идентичные, описанным в (Силантьев и др., 1985) и ассоциирующие с ультрамафитами, габброидами и диабазами (Силантьев и др., 2018).

В 249-ом рейсе НИС "Зонне" драгированием был опробован также самый северный сегмент хребта Стелмейт, погружающийся в Алеутский глубоководный желоб. Этот хребет характеризуется простиранием, конформным с простиранием разлома Стелмейт, внутри которого он расположен. Здесь, на станции DR-45 (рис. 1, табл. 1), расположенной на приокеаническом склоне глубоководного желоба, драгированы амфиболиты

СИЛАНТЬЕВ и др.



Рис. 1. Расположение станций драгирования 29-го рейса НИС "Дмитрий Менделеев" (2582 и 2583) и 249-го рейса НИС "Зонне" (DR-45), на которых были подняты амфиболиты.

того же петрографического облика, что и обнаруженные на хребте Ширшова. Как и в случае амфиболитов хр. Ширшова, метабазиты, поднятые на ст. DR-45, драгированы вместе с породами мафит-ультрамафитовой ассоциации, представленной ультраосновными породами, габброидами, долеритами и базальтами.

В работе (Силантьев и др., 2018) отмечалось удивительное петрографическое сходство ассоциаций пород, драгированных в ходе проведения 249-го рейса НИС "Зонне" на хребтах Стелмейт и Ширшова. Подобная ассоциация обычно составляет классический разрез офиолитовых комплексов палеоколлизионных зон. Ранее в (Силантьев и др., 1985) было высказано предположение, что амфиболиты, габбро и долериты, драгированные в северной части хр. Ширшова, относятся к офиолитовой ассоциации, магматический протолит которой был сформирован в задуговом центре спрединга. С другой стороны, опираясь на существующие представления о происхождении хр. Стелмейт как эксгумированного блока океанической литосферы (Lonsdale, 1988), очень трудно объяснить присутствие в одном из его сегментов офиолитовой ассоциации пород, которая является петрологическим индикатором коллизионных зон и включает продукты супрасубдукционного магматизма. Амфиболиты, драгированные на хребтах Стелмейт и Ширшова в петрографическом отношении идентичны амфиболитам из субофиолитовых метаморфических ореолов (metamorphic sole) (например, Spray, Roddick, 1980; Силантьев и др., 1986; Dewey, Casey, 2013; Zhang et al., 2013) и являются ценным источником информации об условиях процессов петрогенезиса на конвергентной границе плит, связанной с Алеутской островной дугой. Цель проведенного исследования заключалась в сравнительном анализе данных о петрологических и геохимических особенностях этих пород, направленном на реконструкцию геодинамического сцена-

Таблица 1. Местоположение станций драгирования, на которых были отобраны амфиболиты и петрографические типы ассоциирующих с ними пород

№ стан- ции	Образец	Район опробования	Широта, северная	Долгота, восточная	Ассоциирующие породы
1	DR45-30	хр. Стелмейт	52°39′	169°41′	Серпентиниты, габбро, долериты, базальты
2	DR112-x	хр. Ширшова	58°47′	170°00'	Серпентиниты, габбро, диабазы
3	DR114-7	хр. Ширшова	58°15′	169°39′	Глубоководные осадки
4	2582-1	хр. Ширшова	58°48′	170°00'	Габбро, долериты, глубоководные осадки
5	2583-1	хр. Ширшова	58°46′	169°59′	Габбро, долериты, глубоководные осадки

Примечания. 1–3 – драгированы в 249-ом рейсе НИС "Зонне"; 4–5 – драгированы в 29-ом рейсе НИС "Дмитрий Менделеев".



Рис. 2. Глыба (48 × 37 × 22 см), сложенная амфиболитами, из которой был отобран образец DR45-30.

рия эволюции блоков литосферы, слагающих приокеанический склон западного сегмента Алеутского глубоководного желоба и примыкающую к нему с севера акваторию Берингова моря.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

Объектом изучения служили образцы амфиболитов, отобранных на трех станциях драгирования 249-го рейса НИС "Зонне", одна из которых находилась на северно-западном окончании хр. Стелмейт (DR-45), а две других – на западном склоне северной части хр. Ширшова (DR-112 и DR-114). Станция DR-114, расположена примерно в 30 милях к юго-юго-западу от ст. DR-112 (рис. 1, табл. 1). К проведенному исследованию также привлекались ранее представленные в (Силантьев и др., 1985) данные о амфиболовых сланцах хр. Ширшова, драгированных в ходе проведения 29-го рейса НИС "Дмитрий Менделеев" практически в том же районе, где расположена ст. DR-112, отработанная значительно позже в 249-ом рейсе НИС "Зонне" (табл. 1).

Определение концентрации главных элементов в образцах выполнено методом рентгенофлюоресцентного анализа на вакуумном спектрометре последовательного действия, модель Axios со сканирующим каналом AXIOS Advanced фирмы PANalytical в ГЕОХИ РАН. Содержание РЗЭ и некоторых сильно несовместимых элементов определялось по методике кислотного разложения геологических образцов в открытой системе, разработанной в ГЕОХИ РАН. Подробно эта методика описана в (Силантьев и др., 2018). Состав породообразующих минералов изучался в ГЕОХИ РАН методом точечного анализа с помощью рентгеноспектрального микроанализатора SX-100 (САМЕСА) с четырьмя вертикальными спектрометрами, ускоряющим напряжением 15 кВ и током зонда 30 нА. Изучение поведения Rb-Sr и Sm-Nd изотопных систем в образцах роговообманковых сланцев проводились в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН на твердофазном масс-спектрометре Triton по стандартной методике. Для определения концентраций применяли метод изотопного разбавления с использованием смешанных трасеров (⁸⁵Rb-⁸⁴Sr, ¹⁴⁹Sm-¹⁵⁰Nd).

ПЕТРОГРАФИЯ И ГЕОХИМИЯ АМФИБОЛИТОВ ХРЕБТОВ СТЕЛМЕЙТ И ШИРШОВА

Поднятые на ст. DR-45, хр. Стелмейт, амфиболиты (обр. DR45-30) представлены крупными угловатыми обломками и глыбой весом около 50 кг (рис. 2). Эти породы характеризуются сланцеватой текстурой и типичной для амфиболовых сланцев гранонематобластовой структурой (рис. 3б). Амфиболиты ст. DR-45 сложены голубовато-зеленой роговой обманкой, плагиоклазом, сфеном, эпидотом и кварцем. Амфибол в изученном образце, как следует из данных, приведенных в табл. 2, характеризуется однородным составом и, согласно общепринятой номенклатуре Б.Е. Лики с соавторами (1997), соответствует эдениту. Плагиоклаз образует удлиненные кристаллы, ориентированные согласно сланцеватости породы, и по содержанию анортитового минала отвечает андезину. Эпидот присутствует в породе в виде мелких ромбовидных кристаллов фисташкового цвета.

Амфиболиты, драгированные в северной части хр. Ширшова и изученные в настоящей работе представлены образцами DR112-х и DR114-7. Образец DR114-7 представлен сланцеватой породой темно-зеленого цвета, обладающей гранонематобластовой структурой (рис. За) и сложенной высокоглиноземистым амфиболом, актинолитом, глаукофаном, альбитом, плагиоклазом андезинлабрадорового состава (47–56An%), эпидотом, хлоритом и сфеном. Высокоглиноземистый амфибол в обр. DR114-7, как и в случае обр. DR45-30, пред-



Рис. 3. Микрофотографии в проходящем свете прозрачных шлифов амфиболитов хр. Ширшова – обр. DR114-7 (а) и хр. Стелмейт – обр. DR45-30 (б). *Аb* – альбит, *Act* – актинолит, *Amph* – амфибол, *Ep* – эпидот, *Gl* – глаукофан, *Pl* – плагиоклаз.

ставлен эденитом. Амфибол эденитового состава находится в регрессивных соотношениях с актинолитом. Плагиоклаз, близкий по составу к лабрадору, присутствует в породе в виде редких сильно измененных корродированных зерен и, очевидно. является реликтовой фазой в изученном образце. Плагиоклаз такого состава мог быть унаследован амфиболитами из плутонических пород кумулативного происхождения, широко распространенных в районах опробования хр. Ширшова. Глаукофан присутствует в породе в виде удлиненных кристаллов голубовато-синего цвета, ориентированных согласно сланцеватости (рис. 3а). По составу он близок к глаукофану из метабазитов голубосланцевой фации, ассоциирующих в палеоколлизионных зонах с офиолитовыми комплексами (см. например, Liou et al., 1975). Хлорит в глаукофан-содержащих амфиболитах ст. DR114-7 представлен рипидолитом.

Ранее, во время проведения 29-го рейса НИС "Дмитрий Менделеев", в точке с теми же коорди-

натами, что и расположенная к северо-северо-востоку от ст. DR-114 станция DR-112, на ст. 2582 были драгированы амфиболиты, идентичные в петрографическом отношении к амфиболитам из обр. DR112-х. Эти породы сложены роговой обманкой паргасит-эденитового ряда, альбитом, эпидотом (близким по составу к цоизиту), сфеном, хлоритом и кварцем (Силантьев и др., 1985). На находившейся вблизи от станции 2582 станции 2583 драгированы амфиболовые сланцы, обладающие ярко-выраженной сланцеватой текстурой и фибробластовой структурой. В этих породах, также как и в амфиболитах, представленных обр. DR114-7, отсутствуют реликты структур и минералов, позволяющие судить о природе протолита этих амфиболитов. На поверхности большей части полученных на этой станции образцов хорошо сохранились зеркала скольжения. Породы сложены амфиболом, плагиоклазом, эпидотом, и редкими сфеном и кварцем. Амфибол варьирует по составу от актинолита до паргаситэденитовой роговой обманки. Плагиоклаз представлен преимущественно альбитом.

Перечисленные выше текстурные и минералогические признаки, характерные для амфиболитов, драгированных на хребтах Стелмейт и Ширшова, как уже упоминалось, в петрографическом отношении очень напоминают микроплойчатые амфиблолиты, характерные для так называемых "subophiolitic sole" (офиолитовая подошва) и являющиеся продуктом субдукционного метаморфизма.

О составе изученных пород можно судить по данным, приведенным в табл. 3. Поскольку реликтов структурных признаков, позволяющих идентифицировать природу протолита этих пород, не сохранилось, при интерпретации его происхождения были использованы индикаторные геохимические параметры, наиболее устойчивые к процессам метаморфизма. Приведенные в таблице 3 данные свидетельствуют, о том, что изученные амфиболиты хр. Стелмейт и Ширшова характеризуются различиям в содержании главных элементов. Характер распределения главных элементов в амфиболитах хр. Стелмейт соответствует таковому в N-MORB, в то время как вариации содержания главных элементов в обр. DR112-х очень близки к наблюдаемым в кумулативных габброидах и пироксенитах и обнаруживает те же параметры состава, что и драгированные на той же станции пироксениты (см. Силантьев и др., 2018). Согласно существующим представлениям (Bartley, 1986; Ghatak et al., 2012; Xiao et al., 2013), при метаморфизме базитов большинство редких элементов в широком диапазоне Р-Т условий ведут себя инертно, в то время как некоторые крупно-ионные и литофильные элементы (Ba, Pb, La, U, Sr) характеризуются подвижным поведением. Для оценки геохимической природы протолита изученных пород были рассмотрены наблюдаемые в

АМФИБОЛИТЫ ХРЕБТОВ СТЕЛМЕЙТ И ШИРШОВА

IZ.	Образец (хр. Стелмейт)												
Компоненты	DR45-30	DR45-3	0 DR45-30	DR45-30	DR45-30	DR45-30	DR45-30	DR45-30	DR45	-30 DR45-30			
SiO ₂	46.09	45.37	45.46	45.25	45.37	56.51	55.62	37.82	38.	30.86			
TiO ₂	0.46	0.43	0.45	0.40	0.42	nd	0.01	0.15	0.	16 37.62			
Al_2O_3	10.02	11.58	11.07	10.92	11.35	27.31	27.68	26.16	26.	38 0.91			
Cr_2O_3	0.06	0.21	0.28	0.07	0.09	nd	0.01	0.01	0.	0.09			
FeO*	13.59	13.77	13.84	13.87	14.14	0.20	0.14	8.26	8.	03 0.43			
MnO	0.25	0.24	0.30	0.26	0.20	0.01	nd	0.16	0.	0.05			
MgO	12.42	11.55	11.97	11.88	12.00	0.01	nd	0.05	0.	0.00			
CaO	11.78	11.63	11.69	11.55	11.48	8.82	9.32	22.54	22.	79 28.19			
Na ₂ O	1.25	1.40	1.30	1.26	1.25	6.67	6.22	0.02	nd	0.03			
K ₂ O	0.11	0.13	0.12	0.14	0.13	0.03	0.04	nd	nd	nd			
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	nd	nd	nd	nd	nd			
Сумма	96.12	96.42	96.5	95.63	96.52	99.58	99.04	95.18	95.	70 98.19			
Фаза	Ed	Ed	Ed	Ed	Ed	P1	P1	Ep	Ep	Sph			
Компоненты				O	бразец (хр	. Ширшо	Ba)			·			
Rowmonempa	DR114-7		DR114-7	DR114-7	DR1	14-7	DR114-7	DR114	4-7	DR114-7			
SiO ₂	45.50		54.95	54.96	53.	.31	68.63	67.6		56.42			
TiO ₂	0.43		0.04	0.01	nd		nd	nd		nd			
Al_2O_3	11.01		5.03	0.99	1.	53	19.85	19.5	4	28.93			
Cr_2O_3	0.10		nd	0.04	0.	.04	0.01	nd		0.02			
FeO*	14.22		16.74	13.67	15.	15.42		0.0	4	0.09			
MnO	0.27		0.14	0.28	0.	.32	0.01	0.0	1	nd			
MgO	12.81		10.33	15.02	13.	.79	0.02	nd		nd			
CaO	12.02		2.50	10.57	9.	.67	0.05	0.0	9	10.00			
Na ₂ O	1.41		6.03	1.31	1.	72	12.24	12.0	6	6.20			
K ₂ O	0.13		0.02	0.05	0.	.06	0.04 0		5	0.02			
Cl	nd		nd	0.01	0.	.02	0.02	nd		nd			
Сумма	97.89		95.79	96.93	95.	.90	100.97	99.40		101.69			
Фаза	Ed		Gl	Act	A	Act Ab		Ab		Pl			
Компоненты	Образец (хр. Ширшова)												
	DR114	1-7	DR114-7	DI	R114-7	DR11	4-7 DR114-7			DR114-7			
SiO ₂	56.90		36.99	36	.93	30.12		26.83		25.73			
TiO ₂	nd		0.14	0	.20	36.46		0.05		0.01			
Al_2O_3	29.52		21.90	21	.82	0.77		18.29		18.02			
Cr ₂ O ₃	0.01		0.08	0	.03	0.07		0.03		0.02			
FeO*	0.08		13.15	12	.88	0.78		22.94		24.11			
MnO	0.02		0.34	0	.30	0.07		0.48		0.46			
MgO	nd		nd	nd		nd		17.08		16.8			
CaO	9.98		22.16	22	.00	27.05		0.16		0.11			
Na ₂ O	4.77		0.02	0	.02	0.04		0.05		0.10			
K ₂ O	0.04		nd	0	.01	0.01		0.03		nd			
Cl	nd		0.03	nd		0.01		nd		0.06			
Сумма	101.35		94.80	94	.21	95.44		85.95		85.49			
Фаза	Pl		Ep		Ep	Spl	1	Chl		Chl			

Таблица 2. Состав породообразующих минералов в амфиболитах хребтов Стелмейт и Щиршова (мас. %)

Примечания. FeO* – определено как FeO; nd – компонент не определялся. Обозначения фаз: *Ab* – альбит, *Act* – актинолит, *Chl* – хлорит, *Ed* – эденит, *Ep* – эпидот, *Gl* – глаукофан, *Pl* – плагиоклаз, *Sph* – сфен.

них вариации содержания Y, Zr, Nb, Th, Sr и характер распределения РЗЭ. На рис. 4 сопоставлены вариации содержания Y и величины отношения Sr/Y в амфиболитах и в ассоциирующих с ними вулканических и субвулканических породах, а также в продуктах вулканизма Алеутской островной дуги и в MORB Восточно-Тихоокеанского Поднятия. В указанных координатах точки состава амфиболитов хребтов Стелмейт и Ширшова лежат в поле базальтов Восточно-Тихооке-



Рис. 4. Вариации содержания Y и величины отношения Sr/Y в островодужных базальтах и базальтах Восточно-Тихоокеанского Поднятия (приведены по Костицын, 2004) и точки состава амфиболитов хребтов Стелмейт (звездочка) и Ширшова (шестиконечная звездочка).Показаны также составы ассоциирующих с амфиболитами пород: диабазов хр. Ширшова (треугольники) и базальтов хребта Стелмейт (не залитые кружки – ст.DR-45; не залитые ромбы – ст.DR-47). Состав N-MORB и E-MORB приведен по (Sun, McDonough, 1989).

анского Поднятия вблизи точки состава типичного N-MORB. Характер распределения Y и Sr в изученных образцах позволяет предполагать генетическую связь протолита обр. DR45-30 с базальтами, драгированными в северо-западном сегменте хр. Стелмейт (ст. DR-45 и DR-47), а обр. DR112-х, драгированного на хр. Ширшова – с субвулканическими породами ст. DR-112. Рис. 4 наглялно демонстрирует магматическую природу протолита амфиболитов, представленных образцами DR45-30 и DR112-х. Изученные породы обнаруживают значимые различия по содержанию Zr и величине отношения Zr/Y (рис. 5), согласно которым амфиболиты хр. Ширшова близки по составу к представителям островодужных магматических серий, а амфиболиты хр. Стелмейт – к типичным MORB.

Характер распределения содержания РЗЭ в амфиболитах хр. Ширшова позволяет достаточно уверенно предполагать генетическое родство их протолита с субвулканическими и плутоническими породами, относящимися к мафит-ультрамафитовой ассоциации, описанной здесь раннее в (Силантьев и др., 2018). В пользу этого предположения свидетельствует рис. 6а, на котором видно сходство спектра распределения нормированных к хондриту содержаний РЗЭ в обр. DR112-х со спектрами, характерными для диабазов (DR112-13) или габброидов (DR112-23), драгированных на той же станции. Амфиболиты хр. Стелмейт, драгированные на ст. DR-45, обнаруживают картину распределения нормированных к хондриту содержаний РЗЭ, близкую к наблюдаемой в сланцах хр. Ширшова (рис. 6б). Судя по данным, приведенным в (Силантьев и др., 2018), породы мафит-ультрамафитовой ассоциации, драгированные на той же станции, что и этиамфиболиты, относятся к продуктам магматической эволюции двух различных в геохимическом отношении родительских расплавов: обогащенного (на рис. 66: DR45-22, DR45-28 – базальты, DR45-9 – габбро, DR45-1 – ультрамафит) и деплетированного (на рис. 6б:

DR45-14 - габбро и DR45-2, DR45-5 - ультрамафиты). Очевидно, что протолит амфиболитов ст. DR-45 скорее всего относился к магматической ассоциации пород, связанных своим происхождением с деплетированным родительским расплавом (рис. 6б). Уровень содержания РЗЭ и морфология их нормализованных к хондриту спектров, наблюдаемые в амфиболитах хребтов Стелмейт и Ширшова, позволяет относить протолит этих пород к продуктам эволюции деплетированных магматических расплавов толеитовой серии. Справедливость этого предположения демонстрирует диаграмма, предложенная Дж. Пирсом (Pearce, 2008), в координатах которой точка состава обр. DR45-30 располагается на тренде Nb/Y-Th/Y вариации составов базальтов Восточно-Тихоокеанского Поднятия, а DR112-х – вблизи нижней части тренда вариации состава пород толеитовой серии островных дуг (рис. 7).

В (Силантьев и др., 2019) было изучено поведение Rb-Sr и Sm-Nd изотопных систем в породах мафит-ультрамафитовых ассоциаций хребтов Ширшова и Стелмейт. Приведенные в этой работе ланные позволили ее авторам прийти к заключению, что в формировании фундамента приокеанического склона Алеутского глубоководного желоба (ст.DR-45) принимали участие гетерогенные в геохимическом отношении источники магматизма. С одной стороны, драгированные здесь некоторые образцы габброидов и базальтов обнаруживают изотопно-геохимическую связь с деплетированным источником, соответствующим мантийному резервуару, продуцирующему MORB. С другой стороны, отдельные образцы вулканических и плутонических пород, отобранных на той же станции, обладают геохимическими признаками островодужного происхождения и в отношении изотопного состава Nd соответствуют типичным вулканитам Алеутской дуги. Кроме представителей двух указанных выше магматических серий в строении разреза литосферы в районе северо-западного окончания хр. Стелмейт возможно, участвуют породы, происхождение которых не связано с эволюцией расплавов, имеющих отношение к мантийными резервуарам океанического типа. Судя по изотопно-геохимическим данным, приведенным в (Силантьев и др., 2019), магматические породы, драгированные в северной части хр. Ширшова, в отличие от северо-западного сегмента хр. Стелмейт, были образованы при эволюции деплетированного магматического расплава, отделившегося при частичном плавлении однородного в изотопном отношении мантийного резервуара. Изотопный состав Nd в изученном образце амфиболитов подтверждает отмеченное выше родство протолита этих пород с продуктами частичного плавления деплетированного мантийного резервуара (DM), генерирующего N-MORB (рис. 8). Амфиболиты, представленные образцом DR112-х близки по изотопному составу к ас-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

Таблица 3. Содержание главных, редкоземельных и некоторых редких элементов в амфиболитах хребтов Стелмейт (обр. DR45-30) и Ширшова (обр. DR112-х)

	Образец							
Компоненты								
	DR45-30	DR112-x						
SiO ₂	48.19	51.61						
TiO ₂	1.04	0.52						
Al_2O_3	13.30	4.19						
FeO*	12.01	7.91						
MnO	0.27	0.16						
MgO	8.43	19.03						
CaO	12.13	12.83						
Na ₂ O	2.09	0.79						
K ₂ Õ	0.09	0.09						
P_2O_5	0.07	0.05						
S	0.01	0.01						
- ППП	0.87	1.75						
Сумма	98.50	98.94						
La	1.99	1.84						
Ce	5.48	6.11						
Pr	0.93	1.11						
Nd	5.35	6.20						
Sm	2.07	2.12						
Eu	0.86	0.68						
Gd	3.37	2.88						
Tb	0.62	0.49						
Dy	4.11	3.08						
Но	0.89	0.64						
Er	2.59	1.83						
Tm	0.37	0.26						
Yb	2.37	1.70						
Lu	0.36	0.27						
Sr	76.80	56.40						
Y	23.00	16.00						
Zr	52.00	66.00						
Nb	1.96	0.41						
Th	0.15	0.06						
U	0.05	0.06						
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.70345	0.70302						
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	0.51310	0.51315						
εNd	9.0	9.9						

Примечания. FeO* – все железо определено как FeO. Содержания главных элементов приведены в мас. %, редких – в г/т.

социирующим с ними диабазам и габбро, а обр. DR45-30 — к ассоциирующим габброидам. В обоих случаях диабазы и габбро обладают геохимическими метками супрасубдукционного магматизма (Силантьев и др., 2019). Сдвиг точек изотопного состава этих пород от состава DM в сторону увеличения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr может отражать влияние на протолит амфиболитов флюида морского происхождения. Возможность сохранности геохимических признаков измененного таким образом корового субстрата в процессе субдукционного метаморфизма была продемонстрирована в (Halama



Рис. 5. Вариации содержания Zr и величины отношения Zr/Y в амфиболитах хребтов Стелмейт и Ширшова. Показаны также составы MORB Восточно-Тихоокеанского Поднятия, базальтов и андези-базальтов Алеутской островной дуги и глубоководных осадков Алеутского желоба. Состав N-MORB и E-MORB приведен по (Sun McDonough, 1989).

et al., 2011; Xiao et al., 2013) на примере поведения высоко-зарядных элементов группы (HFSE) и Sr при субдукции базальтов срединно-океанических хребтов.

УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА

Оценка условий метаморфизма амфиболитов, драгированных в 249-ом рейсе НИС "Зонне", была предпринята ранее в (Силантьев и др., 2018). В этой работе использованы экспериментальный амфибол-плагиоклазовый геотермобарометр, предложенный в (Плюснина, 1983), амфиболовый геотермобарометр (Spear, 1981), амфибол-плагиоклазовый геотермометр (Holland, Blundy, 1994) и роговообманковый геобарометр (Schmidt, 1991). Полученные таким образом оценки *P-T* параметров метаморфизма для амфиболитов, поднятых на станции DR-114 (хр. Ширшова), составили порядка 8 кбар и 450°С, а для амфиболитов со ст. DR-45 (хр. Стелмейт) – 6.5 кбар и 650°С. Присутствие глаукофана в амфиболитах хр. Ширшова (обр. DR114-7) является независимым свидетельством высокого давления, которое сопутствовало образованию этих пород. Ассоциация глаукофана в изученном образце с актинолитом, альбитом, хлоритом и сфеном типична для метаморфических пород, включенных в офиолитовый меланж и относящихся к зональным субофиолитоовым комплексам. Эта минеральная ассоциация образуется в породах основного состава при давлении порядка 6-8 кбар (ниже изограды появления ассоциации жадеит + кварц) и температуре около 400-450°С (Myhill, 2011; Tsai et al., 2013). Для образцов амфиболовых сланцев, собранных много лет назад в 29-ом НИС "Дмитрий Менделеев" и драгированных на хр. Ширшова на станции 2582, практически в том же районе, что и обр. DR112-х, оценка условий метаморфизма приведена в (Силантьев и др., 1985). Для пород, поднятых на

ст. 2582 эти оценки составили $450^{\circ}-500^{\circ}$ С и 8 кбар, а для сланцев, обнаруженных на ст. 2583 — 450° С и 7 кбар.

Согласно классификациям минеральных фаций сублуционного метаморфизма, приведенным в (Tsujimori, 2002; Zheng et al., 2009), ассоциация Gl+Ab+Ep, установленная в глаукофан-содержащих амфиболовых сланцах хр. Ширшова, свидетельствует об условиях метаморфизма, соответствующих эпидот-голубосланцевой или голубосланцевой фациям. Р-Т параметры метаморфизма, отвечающих этим фациям, характерны для малых глубин зон субдукции. Наблюдаемые в том же образце хлорит и низко-глиноземистый актинолит указывают на регрессивное преобразование амфиболовых сланцев, представленных образцом DR114-7, в условиях зеленосланцевой фации. Эти условия могут отвечать регрессивному этапу субдукционного метаморфизма, связанному с эксгумацией глаукофан-содержащих амфиболовых сланцев. Принадлежность амфиболитов хр. Ширшова к продуктам субдукционного метаморфизма иллюстрирует рис. 9, из которого следует также сходство этих пород по условиям образования с субофиолиитовыми амфиболитами из палеоколлизионных зон и их соответствие *P*-*T* градиентам, наблюдаемым в зонах субдукции.

P-T параметры образования амфиболитов, драгированных на северо-западном окончании хр. Стелмейт соответствуют условиям амфиболитовой фации, реализуемые обычно при региональном метаморфизме. Однако, и в метабазитах субофиолитовых подошв установлены Р-Т условия, отвечающие амфиболитовой и гранулитовой фациям: например, Пуэрто Кабелло, Венэсуэла (Morgan, 1970); Агдаш, Севано-Акеринская зона, Малый Кавказ (Силантьев и др., 1986) и Бэй-оф-Айлендс, Ньюфаундленд, Канада (Dewey, Casey, 2013). Вместе с тем, нельзя исключать возможность того, что метаморфизм амфиболитов хр. Стелмейт. протекал по тектоническому сценарию, отличающимся от ответственного за образование амфиболитов хр. Ширшова. Это предположение, тем не менее, не влияет на очевидное отличие условий метаморфизма, оцененных для изученных амфиболитов, от Р-Т тренда океанического метаморфизма (рис. 9).

ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Приведенные выше данные о петрографических и геохимических особенностях амфиболитов, драгированных на хребтах Стелмейт и Ширшова, также как полученные оценки условий их метаморфизма, позволяют реконструировать возможную геодинамическую природу их протолита и особенности тектонического режима, сопутствовавшего метаморфизму этих пород. В петрографическом отношении изученные породы обнаруживают очевидное сходство с микроплойчатыми ам-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021



Рис. 6. Характер распределения содержания РЗЭ в изученных амфиболитах, нормированных к хондриту (по Sun, McDonough, 1989). Приведены также данные для пород станции DR -45: ультрамафиты (залитые кружки), габбро (кружки с крестиками), базальты (не залитые кружки); и станции DR-112: ультрамафиты (залитые треугольники), габбро (наполовину залитые треугольники), диабазы (не залитые треугольники).

фиболитами, характерными для "subophiolitic sole" (офиолитовая подошва). Это сходство тем более очевидно, если иметь в виду, что на тех же станциях драгирования были подняты породы, петрографическое разнообразие которых соответствует офиолитовому типу разреза палеоколлизионных зон, маркирующих конвергентные границы плит (рис. 10).



Рис. 7. Сопоставление характера вариации величины отношений Nb/Yb в Th/Yb в амфиболитах хребтов Стелмейт и Ширшова и в MORB Восточно-Тихоокеанского Поднятия, базальтах океанических островов (OIB), базальтах задуговых бассейнов (BABB), толеитах островных дуг (IAT), а также в глубоководных осадках Алеутского глубоководного желоба. Условные обозначения те же, что на рис. 4 и 5.

Природа протолита амфиболитов хребтов Стелмейт и Ширшова

Судя по характеру вариаций содержания редких элементов, наименее подвижных в процессах метаморфизма, протолит изученных амфиболитов был представлен изверженными породами основного состава, относящимися к толеитовой серии. Магматические породы такого состава могут быть образованы как в условиях океанической литосферы, так и при формировании комплексов пород островодужного происхождения. Величина єNd в изученных амфиболитах варьирует от 8.7 (обр. DR45-30) до 9.8 (обр. DR112-х) и указывает на принадлежность их протолита к производным магматизма, связанным с деплетированным мантийным резервуаром. Особенно резко признак деплетированности мантйиного источника проявлен в амфиболитах, драгированных на хр. Ширшова. В работе (Shervais et al., 2019) были изучены базальты, образованные на начальных этапах образования Идзу-Бонинской островной дуги (так называемые "fore-arc basalt"). В цитируемой работе было предположено, что расплавы, роди-тельские для этих "ранних" продуктов супрасубдукционного вулканизма, отделялись от мантийного источника более деплетированного, чем резервуар DM (деплетированная мантия), при плавлении которого образуются MORB. Возможным объяснением этого феномена может служить специфика состава мантийного клина, вещество которого вовлекается в процесс супрасубдукционного магматизма. Шмидт и Ягоутц предположили, что геохимическое разнообразие супрасубдукционных магматических серий не в малой степени определяется исходным составом мантитйного клина, подверженного частичному плавлению, предшествующего воздействию на него вещества субдуцируемой плиты (Schmidt, Jagoutz, 2017).



Рис. 8. Вариации величины изотопных отношений ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd в островодужных базальтах и базальтах Восточно-Тихоокеанского Поднятия и точки изотопного состава амфиболитов хребтов Стелмейт и Ширшова. Условные обозначения как на рис. 4 и 5. Состав деплетированной мантии (DM) приведен по (Workman, Hart, 2005).

Следует заметить, что ассоциирующие с амфиболитами хребта Ширшова диабазы и габброиды также обнаруживают связь с сильно деплетированным мантийным резервуаром и характеризуются величиной $\varepsilon Nd = 9.6$ (обр. DR112-13). Таким образом, можно предполагать, что магматический протолит амфиболитов хр. Ширшова был сформирован при плавлении сильно деплетированного мантийного источника и, возможно, является продуктом супрасубдукционного магматизма.

Силантьев с соавторами (2019), интерпретируя характер ковариаций значений Sm/Nd и ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd в породах мафит-ультрамафитовой ассоциации хр. Стелмейт, предположили участие в их образовании различных в геохимическом отношении источников магматических расплавов. Ранее было показано, что породы, драгированные на ст. DR-45, судя по их изотопному составу, представлены производным двух различных родительских расплавов: обогащенного и деплетированные и др., 2019). Приведенные

своим происхождением с деплетированным родительским расплавом. К этой ассоциации относятся также габброиды, которые были драгированы на той же станции и представлены обр. DR45-14 (рис. 6б), который обнаруживает, так же, как и обр. DR45-30, высокое значение εNd. Изотопный состав и характер распределения высокозарядных редких элементов в амфиболитх хр. Стелмейт позволяет предполагать, что протолит этих пород был представлен дериватом толеитового расплава, родительского для наиболее деплетированных разновидностей N-MORB.

Геодинамический режим метаморфизма амфиболитов хребтов Стелмейт и Ширшова

выше данные свидетельствуют о том, что протолит

амфиболитов хр. Стелмейт скорее всего относился

к магматической ассоциации пород, связанных

Оценки *P-T* режима метаморфизма изученных пород свидетельствуют о том, что протолит ам-



Рис. 9. *P-T* схема минеральных фаций метабазитов и их геодинамическая специализация (приведена по Penniston-Dorland, 2017). Хребет Стелмейт: обр. DR45-30 – не залитая звездочка. Хребет Ширшова: DR114-7 – шестиконечная звездочка; 2582-1 – не залитый треугольник, 2583-1 – перевернутый не залитый треугольник. Показаны также параметры метаморфизма, характерные для метабазитов метаморфических подошв различных офиолитовых комплексов: залитый кружок – комплекс Мамония, Кипр; залитый треугольник – комплекс Бэр-Бассит, Сирия (по Силантьев, 1993); залитая шестиконечная звездочка – Эвбея, Греция (Spray, Roddick, 1980); залитый перевернутый треугольник – Семаил, Оман (Lippard, 1983); залитый квадрат – Сонг Ma, Вьетнам (Zhang et al., 2013).

фиболитов хр. Ширшова испытал метаморфическое перерождение в зоне субдукции. С меньшей уверенностью можно допускать, что тот же геодинамический сценарий сопутствовал метаморфизму амфиболитов хр. Стелмейт. Следует заметить, что практически во всех изученных образцах серпентинитов, отобранных на обеих станциях и ассоциирующих с амфиболитами, отмечены структурные и текстурные проявления тектонических деформаций, которым они были подвержены. Это обстоятельство может свидетельствовать об обшей истории тектонического эволюшии этих пород. Эксгумация высокобарических метаморфических пород субдукционного происхождения, по существующим представлениям (например, Gerva et al., 2002; Guillot et al., 2009; Phillips et al., 2015), связана с перестройкой зоны субдукции, во время которой происходит ослабление (деструкция) субдукционного канала и расслоение субдуцируемой плиты на два главных блока: подвергающегося подъему к поверхности (эксгумации) и остающегося в зоне субдукции. Согласно классификации зон субдукции, предложенной в (Guillot et al., 2009), полученные в настоящей работе и представленные в (Силантьев и др., 2018) данные позволяют относить амфиболиты хребта Ширшова и, возможно, хр. Стелмейт к продуктам высокобарического метаморфизма, связанным с "зонами субдукции серпентинитового типа". Некоторые авторы предполагают, что в таких зонах субдукции высокобарические метаморфиты испытывают подъем к поверхности вдоль "серпентинитовых каналов", мощность которых может достигать 10 км (например, Guillot et al., 2009). По этому сценарию серпентиниты присутствуют как в разрезе субдуцируемой океанической плиты в виде абиссальных перидотитов, так и в строении гидратированного мантийного клина. Скорость подъема продуктов высокобарического метаморфизма в "серпентинитовых каналах" невысокая, а их "всплывание" обеспечивается низкой вязкостью серпентинитов. Если эта модель применима к интерпретации геодинамической обстановки формирования глаукофан-содержащих амфиболитов хр. Ширшова, следует считать, что эти породы были эксгумированы с глубин порядка 24 км и при своем подъеме вдоль субдукционного канала испытали перекристаллизацию в условиях зеле-



Рис. 10. Сопоставление петрографических типов пород, драгированных на станциях DR-45 (хр. Стелмейт) и DR-112 (хр. Ширшова), с разрезом типичного офиолитового комплекса Семаил, Оман (строение офиолитового разреза приведено по Pallister, Hopson, 1981).

носланцевой фации. Мафит-ультрамафитовый комплекс, ассоциирующий с этими амфиболитами, как было показано в (Силантьев и др., 2018), имеет супрасубдукционное происхождение и в рамках существующих представлений о происхождении субофиолитовых метаморфических подошв (например, Cowan et al., 2014; Phillips et al., 2015) был тектонически совмещен с эксгумированными глаукофан-содержащими амфиболитами над отмершей зоной субдукции. Как уже было отмечено выше, расположение высокобарических метаморфических пород в базальной части офиолитового разреза может объясняется сдвиговым перемещением пластины, сложенной этими породами, вдоль поверхности субдуцируемого слэба по механизму, предложенному в (Gerya et al., 2002).

Метаморфические породы, близкие по составу протолита и *P-T* условиям образования к изученным в настоящей работе породам, участвуют в строении многих разновозрастных офиолитовых комплексов Земного шара в виде субофиолитовых ореолов, например: Мамония, Кипр (83– 90 млн лет); Бэр-Бассит, Сирия (85–95 млн лет); Семаил, Оман (75–90 млн лет); Сонг Ма, Вьетнам (230 млн лет); Эвбея, Греция (147–159 млн лет) (Spray, Roddick., 1980; Lippard, 1983; Силантьев, 1993; Zhang et al., 2013). В строении субофиолито-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

вых высокобарических метаморфических ореолов, связанных с перечисленными выше офиолитовыми комплексами, принимают участие породы, не только магматического, но и осадочного происхождения (например, комплекс Мамония на Кипре и комплекс Бассит в Сирии (Силантьев, 1993)). Следует заметить, что высокобарические амфиболиты, протолит которых был представлен осадочными породами, присутствуют также и в северной части хр. Ширшова, в районе станции драгирования 2583 29-го рейса НИС "Дмитрий Менделеев" (Силантьев и др., 1985). Эти породы, судя по приведенным выше данным, ассоциируют с изофациальными с ними амфиболовыми сланцами, развитыми по магматическому протолиту, и драгированным на ст. DR-112 249-го рейса НИС "Зонне".

К настоящему времени имеется гораздо меньше упоминаний о присутствии высокобарических метабазитов на современных конвергентных границах плит. В ходе проведения глубоководного бурения в акватории Идзу-Бонинской островной дуги, в районе Марианского пред-дугового бассейна (195 рейс бурового судна "JOIDES Резолюшн"), в керне скв. 1200 были подняты фрагменты амфиболовых сланцев, состоящих из глаукофана, эпидота и пумпеллиита; амфибола, хорита и талька; амфибола, альбита, эпидота и сфена (Pabst et al., 2012). Обломки этих метабазитов были включены в матрицу, сложенную серпентинитовыми илами. Минеральный парагенезис глаукофан-содержащих амфиболовых сланцев, обнаруженных в этом районе Тихого океана, соответствует условиям голубосланцевой фации метаморфизма. Авторы цитируемой работы полагают, что изученные ими породы были образованы в зоне субдукции на границе мантийного клина и поверхности субдуцируемого слэба на глубине порядка 27 км (9 кбар).

Геодинамическая интерпретация происхождения амфиболитов северо-западного окончания хр. Стелмейт не так очевидна, как в случае глаукофан-содержащих амфиболитов хр. Ширшова. В пользу субдукционного происхождения этих пород свидетельствует, главным образом, их ассоциация с мафит-ультрамафитовых комплексом офиолитового типа (рис. 10). Однако, даже в пределах ложа современных океанических бассейнов могут быть реализованы тектонические события, приводящие к образованию амфиболовых сланцев, близких в петрографическом отношении к амфиболовым сланцам, представленным образцом DR45-30. В (Силантьев и др., 1987) были представлены данные о микроплойчатых амфиболитах, драгированных в южном борту разлома Хейзен, относящегося к гигантской разломной зоне Элтанин, расположенной в юго-восточном секторе Тихого океана. В цитируемой работе был сделан вывод, что амфиболиты разлома Хейзен были образованы в результате косого сдвига вдоль разломной зоны, который привел к надвиганию друг на друга двух блоков океанической литосферы. Эти породы сложены актинолитом переменной глиноземистости, плагиоклазом (альбит олигоклаз), эпидотом и хлоритом и были образованы при температуре 450-550°С при давлении порядка 2 кбар (Силантьев и др., 1987). Однако, надвиговому сценарию противоречит очевидное отличие амфиболитов хр. Стелмейт от "внутриокеанических" амфиболитов разлома Хейзен по барическому режиму (6.5 и 2 кбар, соответственно) и происхождение ассоциирующих с ними пород, которые относятся к продуктам супрасубдукцонного магматизма. Если принимать субдукционное происхождение амфиболитов хр. Стелмейт, следует предполагать, что их метаморфизм протекал в условиях более "горячего" геотермического градиента, чем в случае амфиболитов хр. Ширшова.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опираясь на приведенные выше сведения о роли высокобарических амфиболовых сланцев в процессах петрогенезиса на конвергентных границах плит, можно попытаться реконструировать геодинамическую позицию комплексов пород, включающих амфиболиты хребтов Ширшова и Сталемейт, в терминах "офиолитовой тектоники".

Хребет Ширшова, по существующим представлениям является одним из геоструктурных элементов вулканической дуги мелового возраста, которая соседствовала с литосферой, подстилающей Алеутский бассейн (Scholl, 2007). Морфологические и географические особенности хр. Ширшова позволяют рассматривать его как один из фрагментов Олюторской дуги, существовавшей здесь в позднем мелу – палеоцене (Vaes et al., 2019). Протолит амфиболовых сланцев хр. Ширшова, как было показано выше, был представлен продуктами супрасубдукционного магматизма. Можно предполагать, что возраст протолита этих пород соответствовал возрасту задугового бассейна. связанного с Олюторской островной дугой, который, согласно (Vaes et al., 2019), составлял 85-60 млн лет. Метаморфическая трансформация протолита изученных амфиболитов, судя по *P*-*T* параметрам метаморфизма, протекала в зоне субдукции, которая, если принимать модель (Vaes et al., 2019), была связана с Олюторской дугой. Оценка возраста циркона, выделенного из амфиболитов хр. Ширшова, приведенная в работе (Сухов и др., 2011), составляет 73 ± 1.4 млн лет или 88 ± 3.4 и 126.5 ± 4.5 в отдельных редких зернах. Так как эти породы рассматриваются в настояшей работе как типичные представители метаморфического субофиолитового ореола, можно предполагать, что формирование мафит-ультрамафитового комплекса хр. Ширшова происходило не позднее 73 ± 1.4 млн лет тому назад. Исходя их тех же соображений, следует полагать, что эксгумация роговообманковых сланцев хр. Ширшова произошла позже указанного возраста. В работе (Vaes et al., 2019) указывается на то, что современное расстояние между обдуцированной на Камчатку Олюторской дугой и современным расположением хр. .Ширшова составляет более 500 км (рис. 11). Те же авторы интерпретируют это обстоятельство и геофизические данные, полученные в Командорском бассейне, как свидетельство расщепления (splitting) Олюторской дуги на западный сегмент (обдуцированный на Камчатку) и восточный, представленный реликтом Олюторской дуги – хребтом Ширшова. Возраст этого события, связанного с началом задугового спрединга в Командорском бассейне, по (Vaes et al., 2019) составляет около 50 млн лет. Этому времени, в рамках той же модели, отвечает коллизия Олюторской дуги с Камчаткой и перескок зоны субдукции на юг, в Алеутский глубоководный желоб. Возможно, этому времени (55-50 млн лет, по Shapiro et al., 2008 и Vaes et al., 2019) соответствует также эксгумация амфиболитов хр. Ширшова.

Интерпретация геодинамической обстановки, сопутствующей образованию амфиболитов хр. Стелмейт, сталкивается с большими трудностями, так как обнаруженная на ст. DR-45 мафитультрамафитовая ассоциация пород, характерная



Рис. 11. Тектоническая карта-схема рассмотренного сектора северо-западной Пацифики, заимствованная из (Vaes et al., 2019) с небольшими добавлениями. Зеленым цветом (см. электронную версию) обозначены фрагменты Олюторской мел-палеогеновой дуги, обдуцированные на Камчатку и перемещенные в восточном направлении (хр. Ширшова) в результате ее расшепления в палеоцене. Сплошной красной линией с залитыми треугольниками обозначена современная зона субдукции. Зоны коллизии и отмершие зоны субдукции показаны крассными и черными линиями с не залитыми треугольниками. Магнитные аномалии в Командорском и Алеутском бассейнах показаны тонкими черными линиями с не залитыми. Светло-бирюзовым цветом обозначен Срединный массив Камчатки. Черной пунктирной линией показано возможное положение 50–55 млн лет тому назад предполагаемой зоны субдукции, предшествующей современной субдукции в Алеутском глубоководном желобе. В кружках показаны районы опробования морского дна, в которых были получены амфиболиты: 1 – на хр. Ширшова, 2 – на хр. Стелмейт.

для офиолитовых комплексов палеоколлизионных зон, распложена в пределах северо-западного окончания хр. Стелмейт, который, по существуюшим представлениям, был образован при тектоническом взбросе блока океанической литосферы мелового возраста вдоль трансформного разлома (Lonsdale, 1988). В работе (Силантьев и др., 2019) было показано, что офиолитовая ассоциация высокомагнезиальных магматических пород, обнаруженная на ст. DR-45, в петрографическом отношении напоминает плутонические породы, выносимые в виде ксенолитов к поверхности продуктами вулканизма Алеутской островной дуги. Это сходство позволило авторам цитируемой работы предполагать участие в строении океанического склона Алеутского глубоководного желоба фрагментов островодужного плутонического фундамента. Опираясь на существующие данные, следует допускать возможность образования мафит-ультрамафитовой ассоциации пород ст. DR-45 в результате супрасубдукционного магматизма. Протолит обнаруженных здесь амфиболитов, судя по его предполагаемому составу, мог в равной степени относится к продуктам супрасубдукционного магматизма или к представителям семейства N-MORB, слагающим тихоокеанскую литосферу. Из палеореконструкции процессов сублукции и задугового спрединга в Северо-Западной Пацифике, представленной в (Vaes et al., 2019), следует, что перескок активной зоны субдукции к Алеутскому глубоководному желобу произошел не позже 50 млн лет тому назад и привел к субдукции океанической литосферы возрастом 85-60 млн лет. В настоящее время литосфера этого возраста, согласно (Vaes et al., 2019), слагает фундамент Алеутского бассейна. В свете вышеприведенных данных. можно предполагать, что магматические породы мафит-ультрамафитовой ассоциации северо-западного сегмента хр. Стелмейт были образованы не позже 50 млн лет тому назад. Если допускать океаническое происхождение протолита амфиболитов, обнаруженных здесь, его возраст может составлять 85-60 млн лет. Интерпретация возраста и геодинамической природы метаморфизма этих пород по существующим данным не может считаться окончательной. Наиболее правдоподобным представляется происхождение этих амфиболитов в зоне субдукции, образованной около 55-50 млн лет тому назал и предшествующей современной Алеутской дуге. Это предположение подтверждается единственной оценкой возраста магматических пород, слагающих кристаллический фундамент хр. Стелмейт, которая приведена в (Краснова, 2014). В этой работе представлены результаты Rb–Sr датирования диорита, драгированного к юго-востоку от ст. DR-45 в восточной части осевой зоны хребта. Rb-Sr возраст этих диоритов составляет 62.5 ± 1.4 млн лет. Отмирание этой зоны субдукции, должно было сопровождаться перемещением на север Алеутской островной дуги, древнейшие оценки возраста которой составляют 46.2 ± 1.5 млн лет (Jisha et al., 2006). Согласно этому геодинамическому сценарию на месте старой зоны субдукции был образован офиолитовоый разрез, состоящий из пород мафит-ультрамафитовой ассоциации и амфиболитов (рис. 11). Однако, из-за отсутствия данных о возрасте амфиболитов хребта Стелмейт и ассоциирующих с ними пород мафит-ультрамафитовой ассоциации предлагаемый геодинамический сценарий бесспорно может служить предметом дискуссии.

Авторы выражают глубокую благодарность М.В. Портнягину, К. Хернле и Р. Вернеру за тесное сотрудничество в ходе проведения 249-го рейса НИС "Зонне". Авторы также признательны рецензенту за ряд очень полезных замечаний, позволивших существенно улучшить содержание статьи и усовершенствовать содержащиеся в ней выводы. Рейс SO249 проводился в рамках проекта БЕРИНГ (2016 г.) при финансовой поддержке Министерства образования и науки ФРГ.

Настоящее исследование осуществлялось при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00001а и средств, выделяемых из бюджета на исследования, ведущиеся по теме 0137-2019-0012 "Петрология, геохимия и геодинамика процессов образования и эволюции литосферы океанов и континентов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Костицын Ю.А. (2004) Sm-Nd и Lu-Hf изотопные системы Земли: отвечают ли они хондритам? Петрология. **12**(5), 451-466.

Краснова Е.А. (2014) Магматическая и метаморфическая эволюция мантийного субстрата литосферы северо-западной части Тихого океана /Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-то-минералогических наук. Москва – ГЕОХИ РАН. 26с. Плюснина Л.П. Экспериментальное исследование метаморфизма базитов. М: "Наука".1983, 157с.

Силантьев С.А., Костицын Ю.А., Шабыкова В.В., Краснова Е.А., Ермаков Я.Ю., Догадкин Д.Н., Жилкина А.В. (2019) Геодинамическая природа источников магматизма северо-западной акватории Тихого океана: интерпретация данных об изотопном составе Sr и Nd в породах северного сегмента хребта Стелмейт, котловины Ингенстрем и хребта Ширшова Петрология. 27(6), 715-736.

Силантьев С.А., Кубракова И.В., Портнягин М.В., Тютюнник О.А., Жилкина А.В., Грязнова А.С., Хернле К., Вернер Р. (2018) Ультрамафит-мафитовая ассоциация плутонических пород и роговообманковые сланцы хребтов Ширшова (Берингово море) и Стелмейт (северо-западная акватория Тихого океана): геодинамическая интерпретация геохимических данных *Петрология*. **26**(5), 511-534.

Силантьев С.А., Карпенко С.Ф., Ляликов А.В., Колесов Г.М. (1987) Геохимия и возможный генезис метабазитов разлома Хейзен и Марианского глубоководного желоба (Тихий океан) ДАН. **293**(3), 697-700.

Силантьев С.А. Метаморфизм океанической коры 1994. Москва – ГИН РАН. 49 с.

Силантьев С.А. (1993) Метаморфические комплексы восточного Средиземноморья: условия метаморфизма, типы протолита и геодинамическая обстановка формирования. *Петрология*. **3**(1), 24-36.

Силантьев С.А., Закариадзе Г.С., Кононкова Н.Н. (1986) Метаморфические породы в офиолитах Севано-Акеринской зоне, Малый Кавказ. *Петрология*. 4(2), 171-182.

Силантьев С.А., Баранов Б.В., Колесов Г.М. (1985) Геохимия и петрология амфиболитов хребта Ширшова, Берингово море. *Геохимия*. (12), 1694-1705.

Сухов А.Н., Чехович В.Д., Ландер А.В., Пресняков С.Л., Лепехина Е.Н. (2011) Возраст фундамента хребта Ширшова (Берингово море): результаты датирования U-Pb методом циркона на микроанализаторе SHRIMP. *ДАН*. **439**(2), 233-239.

Bartley J. (1986) Evaluation of REE mobility in low-grade metabasalts using mass-balance calculations. *Norsk Geologisk Tidsskrift, Oslo.* **66**, 145-152.

Cowan R.J., Searl M.P., Waters D.J. (2014) Structure of the metamorphic sole to the Oman Ophiolite, Sumeini Window and Wadi Tayyin: implications for ophiolite obduction processes In: Rollinson H.R., Searle M.P., Abbasi I.A., Al-Lazki A. & Al Kindi M.H. (eds). Tectonic Evolution of the Oman Mountains. Geological Society. London. Special Publications, **392**, 155-175.

Dewey J.F., Casey J.F. (2013) The sole of an ophiolite: the Ordovician Bay of Islands Complex, Newfoundland. *J. Geol. Soc. London.* **170**, 715-722.

Halama R., John T., Petra Herms., Folkmar Hauff F., Schenk V. (2011) A stable (Li, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotope perspective on metasomatic processes in a subducting slab. *Chem. Geol.* **281**, 151-166.

Hammarstrom J.M., Zen E. (1986) Aluminum in hornblende: An empirical igneous geobarometer. *Am. Mineral.* **71**, 1297-1313.

Holland T., Blundy J. (1994) Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.* **116**, 433-447.

Gerya T., Stockhert B., Perchuk A. (2002) Exhumation of high-pressure metamorphic rocks in a subduction channel: A numerical simulation. *Tectonics.* **21**(6), 1-19.

Ghatak A., Basu A.R., Wakabayashi J. (2012) Element mobility in subduction metamorphism: Insight from metamorphic rocks of the Franciscan complex and Feather River ultramafic belt, California. *Int. Geology Review.* **54**, 654-685. https://doi.org/10.1080/00206814.2011.567087

Guillot S., Hattori K., Agard P., Schwartz S., Vidal O. (2009) Exhumation Processes in Oceanic and Continental

Subduction Contexts: A Review In: S. Lallemand F. Funiciello (eds.), Subduction Zone Geodynamics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 175-205.

Jicha B.R., Scholl D.W., Singer B.S., Yogodzinski G.M., Kay S.M. (2006) Revised age of Aleutian Island Arc formation implies high rate of magma production. *Geology.* **34**(8), 661.

Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E.S., et al. (1997). Nomenclature of amphiboles. Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *Eur. J. Mineral.* 9, 623-651.

Lippard S.J. (1983) Cretaceous high pressure metamorphism in NE Oman and its relationship to subduction and ophiolte nappe emplacement. *J. Geol. Society London.* **140**(1), 17-104.

LiouJ.G., Ho C.O., Yen T.P. (1975). Petrology of some Glaucophane Schists and Related Rocks from Taiwan. *J. Petrology.* **16**(1), 80-109.

Lonsdale P. (1988). Paleogene history of the Kula plate: Offshore evidence and onshore implications. *Geol. Soc. Am. Bull.* 100, 733-754.

Morgan B. (1970). Petrology and mineralogy of eclogite and garnet amphibolite from Puerto Cabello, Venezuela. *J. Petrology.* **11**, 101-145.

Myhill R. (2011). Constraints on the evolution of the Mesohellenic Ophiolite from subophiolitic metamorphic rocks *In: Wakahnyashi J., Dyleck Y. eds. Melanges: Processes of formation and societal significance: Geological Soc. America.* Special Paper 480, 75-94.

Pabst S., Zack T., Savov I.P., Ludwig T., Rost D., Tonarini S., Vicenzi E.P. (2012). The fate of subducted oceanic slabs in the shallow mantle: Insights from boron isotopes and light element composition of metasomatized blueschists from the Mariana forearc. *Lithos.* 132-133, 162-179.

Pallister J.S., Hopson C.A. (1981). Samail Ophiolite Plutonic Suite: Field Relations, Phase Variation, Cryptic Variation and Layering, and a Model of a Spreading Ridge Magma Chamber. J. Geophys. Res. **86** (B4), 2593-2644.

Pearce J.A. (2008). Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust. *Lithos* 100, 14-48.

Penniston-Dorland S. (2017). What we know about subduction zones from the metamorphic rock records. *sarah pennistondorland-cider 2017/seismo.berkeley.edu*

Phillips G., Offler R, Rubatto D., Phillips D. (2015). Highpressure metamorphism in the southern New England Orogen: Implications for long-lived accretionary orogenesis in eastern Australia *AGU Publications*. *Tectonics*. 34, 1-32.

Plank P., Langmuir C.H. (1998). The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* 145, 325-394.

RIDGE Petrological Data Base. LGEO, 1999.

Scholl D. W. (2007). Viewing the tectonic evolution of The Kamchatka-Aleutian (KAT) connection with an Alaska crustal extrusion perspective *In: Volcanism and Subduction: The Kamchatka Region*, 3-35.

Schmidt M.W. (1991). Experimental calibration of the Alin-hornblende geobarometer at 650°C, 3.5–13.0 kbar. *Terra abstracts*. 3(1), 30. Schmidt M.W., Jagoutz O. (2017). The global systematics of primitive arc melts. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 18, 2817-2854.

Shapiro M.N., Solov'ev A.V., Hourigan J.K. (2008). Lateral structural variability in zone of eocene island-arc-continent collision, Kamchatka. *Geotectonics.* **42**, 469-487.

Shervais J.W., Reagan M., Haugen E. et al. (2019). Magmatic Response to Subduction Initiation: Part 1.Fore-arc Basalts of the Izu-Bonin Arc From IODP Expedition 352. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 20, 314-338

Silantyev S.A. (2005). Amphibolites and Metasediments from Tectionic Blocks within th Serpentinite Melange *In: Geological Framework of the Levant. Eds V.A. Krashenin-nikov, J.K. Hall, F. Hirsch, C. Benjamini, A. Flexer.* 1. Cyprus and Syria. 86-98.

Singer B.S., Jicha B.R., Leeman W/P., Rogers N.W., Thirlwall M.F., Ryan J.G., Nicolaysen K.E. (2007). Along-Strike Trace Element and Isotopic Variation in Aleutian Island Arc Basalt: Subduction Melts Sediments and Dehydrates Serpentine. *J. Geophys. Res.* 112, 1-26.

Spear F.S. (1981). Amibole-plagioclase equilibria: a empirical model for the relation albite + tremolite = edenite + + quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.* 77(4), 355-364.

Spray J.G., Roddick J.C. (1980). Petrology and 40Ar/39Ar Geochronology of some Helenic sub-ophiolite metamorphic Rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **72**(1), 43-55.

Stern R.J. (2002). Subduction Zone. *Reviews Geophysics*. **40**(4), 1-13.

Sun S.-S., McDonough W.F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Magmatism in Ocean Basins*. *Eds. Saunders A.D., Norry M.J. Geol. Soc. Spec. Publ. London.* 42, 313-345.

Tsai C.-H., Y. Iizuka, W.G. Ernst. (2013). Diverse mineral compositions, textures, and metamorphic P–T conditions of the glaucophane-bearing rocks in the Tamayen melange, Yuli belt, eastern Taiwan. *J. Asian. Earth Sci.* 63, 218-233.

Tsujimori T. (20020. Prograde and Retrograde *P-T* Paths of the Late Paleozoic Glaucophane Eclogite from the Renge Metamorphic Belt, Hida Mountains, Southwestern Japan. *Int. Geology Review.* 44, 797-818.

Vaes B., van Hinsbergen D.J.J., Boschman L.M. (2019). Reconstruction of subduction and back-arc spreading in the NW Pacific and Aleutian Basin: clues to causes of Cretaceous and Eocene plate reorganizations. *Tectonics*. https://doi.org/10.1029/2018TC005164

Workman R.K., Hart S.R. (2005). Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* **231**(1–2), 53-72.

Xiao Y., Niu Y., Song S., Davidson J., Liu X. (2013). Elemental responses to subduction-zone metamorphism: Constraints from the North Qilian Mountain, NW China. *Lithos.* 160–161, 55-67.

Zhang R.Y., Lo C.-H., Chung S.-L., Grove M., Omori S., Iizuka Y., Liou J.G., Tri T.V. (2013). Origin and Tectonic Implication of Ophiolite and Eclogite in the Song Ma Suture Zone between the South China and Indochina Blocks. *J. Metamorphic Geol.* 31, 49-62.

Zheng Y.-F., Chen R.-X., Zhao Z.-F. (2009). Chemical geodynamics of continental subduction-zone metamorphism: Insights from studies of the Chinese Continental Scientific Drilling (CCSD) core samples. *Tectonophysics*. 475, 327-358.

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ТИП И ВОЗРАСТ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТАЛОЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЗАБАЙКАЛЬЕ¹

© 2021 г. С. И. Школьник^{а, b,} *, Л. З. Резницкий^{а,} *, Е. Ф. Летникова^{b,} **, В. Б. Хубанов^{с,} ***

^аИнститут земной коры СО РАН, Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия ^bИнститут геологии и минералогии СО РАН, пр. Ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^cГеологический институт СО РАН, Сахьяновой, 6а, Улан-Удэ, 670047 Россия

> *e-mail: sink@crust.irk.ru **e-mail: efletnik@igm.nsc.ru ***e-mail: khubanov@mail.ru Поступила в редакцию 02.03.2020 г. После доработки 03.04.2020 г. Принята к публикации 08.07.2020 г.

Приведены результаты петрохимических и изотопных исследований железо-марганцевых руд и вмещающих их вулканогенно-осадочных образований Талой-Усойского междуречья Икатского террейна Центрально-Азиатского складчатого пояса. Полученные данные указывают на то, что формирование Талойского железо-марганцевого оруденения связано с эксплозивной и эффузивной активностью синхронного с осадконакоплением надсубдукционного вулканизма. Возраст вулканогенных образований, синхронно с которыми формировалось железо-марганцевое оруденение, составляет 799 ± 3 млн лет. Таким образом, в Забайкальском сегменте ЦАСП выделяется неопротерозойская (рифейская) эпоха марганценакопления, формирование которой связывается с обстановкой активной континентальной окраины.

Ключевые слова: Икатский террейн, железо-марганцевые руды, вулканизм, возраст оруденения, активная континентальная окраина

DOI: 10.31857/S0016752521030080

введение

Установление возраста и палеогеодинамических особенностей формирования осадочных и осадочно-вулканогенных толщ, с которыми связаны месторождения полезных ископаемых важное условие обоснования прогнозных оценок регионов. В южном складчатом обрамлении Сибирской платформы одна из основных эпох осадочного рудогенеза – позднепротерозойскаяраннемезозойская. К венд-кембрийскому возрастному периоду относятся, в частности, месторождения фосфора (Хубсугульское, Буренханское, Харанурское, Ухогольское, Слюдянское), марганца (Усиновское, Цаганзабинское), бокситов (Боксонское) (Летникова и др., 2011, 2016). С этой же эпохой предположительно могут быть связаны марганцевые и железо-марганцевые месторождения и проявления в Восточном Забайкалье – Алмарнатольское, Подикатское, Усутайское и Талойское. Из них изотопно-геохронологическими методами подтвержден вендский возраст толщ, вмещающих Алмарнатольское проявление и Усутайское месторождение марганца (Школьник и др., 2017, 2019); время образования двух других остается проблематичным. Из них особое внимание привлекает Талойское месторождение, поскольку фациально оно отличается от других ассоциацией марганцевых и железных руд с преобладанием последних и переходами между ними. Оценки возраста месторождения, по палеонтологическим данным, варьируют в широких пределах – от рифея до девона, то есть достаточно контрастны. Ни одну из оценок нельзя признать вполне достоверной, т.к. органические остатки во вмещающей толще характеризуются плохой сохранностью и отсутствием руководяших форм, и непосредственно в рудоносной зоне вообще не обнаруживались (Беличенко, 1960, 1969). В то же время вероятен любой возраст в пределах указанного диапазона, в том числе и девонский, т.к наряду с венд-кембрийскими в осадочных бассейнах ЦАСП известны и девонские месторождения. Очевидна, таким образом, важность решения вопроса о возрасте Талойского

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752521030080 для авторизованных пользователей.



Рис. 1. Схема террейнов Байкал-Хубсугульского региона. Аббревиатуры в кружках – террейны: Хд – Хамардабанский, Тн – Тункинский, Дж – Джидинский, Ол – Ольхонский, Ик – Икатский, Ер – Еравнинский; ТМ – Тувино-Монгольский массив, СК – Сибирская платформа. Прямоугольник на схеме – контуры геол. карты (рис. 2).

месторождения. Еще одна его особенность – присутствие в толще тесно ассоциирующих с Fe-Mn рудами конседиментационных кислых вулканитов – позволяет произвести оценку палеогеодинамической обстановки формирования, опираясь, прежде всего, на геохимические черты вулканитов, и возраста – U-Pb методом по магматическим цирконам из тех же вулканитов. Полученные результаты приводятся в настоящей статье.

ТЕКТОНИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ РАЙОНА ТАЛОЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Географически Талойское месторождение, как и несколько других месторождений и проявлений марганца, расположено в Баргузино-Витимском междуречье, а в более локальных границах – в пределах Талой-Усойского водораздела, относимых иногда к Восточному, иногда к Западному Забайкалью. Конкретное определение тектонической позиции зависит от предлагаемых разными исследователями схем тектонического районирования, менявшихся со временем. В настояшее время отдельные тектонические подразделения рассматриваются как части Центрально-Азиатского складчатого пояса – палеоокеана и выделяются в ранге террейнов, зон, складчатых систем и т.п., нередко в разных сочетаниях. В частности, согласно схеме террейнового деления, предложенного В.Г. Беличенко с соавторами (1994, 2006) район Талойского месторождения входит в состав

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

Икатского террейна, граничащего с Баргузинским, Ольхонским, Хамардабанским и Еравнинским террейнами (рис. 1). По геодинамической обстановке накопления протолитов террейн в целом трактуется как задуговый палеобассейн. Строение слоистых терригенно-вулканогеннокарбонатных толщ террейна и его границы реконструированы по разобщенным фрагментам – крупным блокам, ксенолитам и провесам кровли в Ангаро-Витимском гранитоидном батолите и поэтому местами довольно условные или приближенные. Уровень метаморфизма осадочновулканогенных толщ, в среднем, невысокий и варьирует от практически неметаморфизованных пород до начальных-средних ступеней фации зеленых сланцев. На общем фоне обособлены участки с более высокой, до среднетемпературных субфаций амфиболитовой фации степенью метаморфизма (Беличенко, 1969, 1977; Беличенко и др., 2006), выделявшиеся как "массивы", "глыбы", выступы фундамента, гранито-гнейсовые купола, иногда как метаморфические субтеррейны – Гаргинская, Амалатская и Ципиканская "глыбы".

В отличие, от значительно не совпадающих принципов и, соответственно, схем тектонического районирования структурная позиция слоистой толщи, включающей Талойское месторождение, почти всеми исследователями оценивалась однотипно: Багдаринский прогиб, синклинорий, синформа, грабенсинклиналь и т.п. В зависимости от принятого тектонического районирования,



Рис. 2. Схематическая геологическая карта на основе геол. карты масштаба 1 : 200000 (Гос. Геол. Карта, 2011). 1 - чет-вертичные отложения; $2 - имская свита (K_1im)$; $3 - цаган-хунтейская свита (T_1ch)$; $4 - багдаринская свита (D_3-C_2bg)$; 5 -точерская свита (D₃-C₁tc); 6 -якшинская свита (D₃ik); 7 -ороченская свита (D₁₋₂or); 8 -сивоконская свита (RF₃sk); 9 -позднепалеозойские гранитоиды (витимканский комплекс); 10 -габбро-диориты шаманского комплекса (RF₃); 11 -разломы (a -главные, 6 -второстепенные); 12 -Талойское месторождение марганца (показаны участки: 1 -Васильевский, 2 -Койдакон, 3 - Бугарикта).

прогиб считается наложенным на байкальский фундамент (Беличенко, 1960, 1969), или на гранииу Верхневитимского турбилитового террейна и Удино-Витимской островодужной системы (Гордиенко и др., 2010), либо Витимкан-Ципинского турбидитового и Амалатского метаморфического террейна (Рыцк и др., 2011), или расположен в Икат-Багдаринской зоне Байкало-Витимской складчатой системы и ограничен Амалатским и Ципинским "массивами" (Руженцев и др., 2012). Но представления о внутреннем строении прогиба принципиально изменились со временем. В 50-70 гг. прошлого века составляющие слоистой толщи считались стратиграфическими последовательностями, в которых положение в разрезе (выше-ниже) отвечает относительному возрасту (моложе-древнее). В последние десятилетия Багдаринский прогиб-синформа рассматривается как сложно построенная покровно-складчатая структура, где совмещены тектонические пластины, сложенные различными вещественными и формационными наборами пород и, не исключено, разными и по возрасту. Собственно, с позиций покровно-складчатых моделей сейчас анализируется и строение региона в целом: тектонически совмещенные разные по геодинамической природе и возрасту комплексы. Современные представления не нашли вполне адекватного отражения на последней Государственной геологической карте м-ба 1 : 200000 (2011), но, тем не менее, многие границы между свитами на ней показаны тектоническими (рис. 2).

СОСТАВ РУДОВМЕЩАЮЩЕЙ ТОЛЩИ. ТИПЫ РУД

Вмещающая рудные тела Талойского месторождения сланцево-карбонатная толща первоначально выделялась в самостоятельную тилимскую свиту, которая перекрывается более силикатной якшинской свитой. В последующем продуктивная толща была включена в состав якшинской свиты (Гос. геол. карта, 2011). Свита сложена переслаивающимися мраморизованными доломитистыми и кремнистыми известняками, углисто-карбонатными и кремнисто-серицитовыми сланцами. Среди сланцев встречаются разновидности с повышенным содержанием оксидов железа (до 10– 15 мас. %) и марганца (до 3–5 мас. %). Наряду с гематитом и магнетитом носителями железа и марганца в таких породах являются карбонатные минералы — сидерит и марганецсодержащий доломит.

В осадочной толще рудоносной свиты постоянно присутствуют вулканогенные породы. Исследованные вулканогенные образования свиты образуют маломощные тела и линзы в составе продуктивной пачки месторождения. Представлены они в разной степени катаклазированными метариолитами, туфами кислого состава и туфогенными гравипесчаниками и брекчиями. Для метариолитов характерна реликтовая порфировая и сферолитовая структуры. Основная масса представлена изометричными или неправильными интенсивно серизитизированными полевыми шпатами и кварцем. В туфах и туффитах обломки пород представлены девитрифицированным стеклом кислого состава, реже риолит-порфиром и риодацитом. Конседиментационный характер вулканизма подчеркивается тем обстоятельством, что помимо ассоциации вулканитов с рудными телами в цементе туфобрекчий иногда значительную роль играют железо-марганцевые соединения (Беличенко, 1960).

Признаки железомарганценосности характерны для свиты в целом, но основное оруденение – собственно Талойское месторождение – локализовано в верхней, более карбонатной, ее части. Месторождение включает три участка, расположенных и названных по левым притокам р. Талой – Васильевское, Койдакон и Бугарикта, в общей сложности занимающие зону протяженностью до 10 км. При разведке выделялось несколько типов руд, различающихся по соотношению железа и марганца: от марганцевых браунит-гаусманитовых руд с соотношением Mn : Fe – 10 и более и содержанием Мп более 20 мас. % до собственно железных руд (Mn : Fe меньше единицы). Среди железных руд различаются магнетитовые, гематитовые и смешанные, в которых оксиды железа иногда составляют до 90% объема. Выделяются, кроме того, кремнистые и карбонатные типы руд и своеобразные кремнисто-карбонатные яшмовидные породы и руды с резко непостоянными содержаниями железа и марганца. Между Fe- и Мп-рудами обычно постепенные переходы по падению и простиранию рудных тел. Сами рудные тела представлены согласно залегающими линзами. Существенно железорудные тела отличаются большей выдержанностью по простиранию (до 500 м.) и мощностью (до 15 м.) по сравнению с маргнценосными (до 100 м., редко 150 м. протяженностью и до 5-7 м. мощностью). Железные руды большей частью приурочены к кремнистым уровням седиментогенеза, а марганценосные отложения тяготеют к кремнисто-карбонатным породам.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Содержания петрогенных компонентов определялись методом классической "мокрой химии", а концентрации редких элементов – рентгенофлуоресцентным методом на волнодисперсионном спектрометре S8 TIGER (Bruker AXS, Германия). Концентрации РЗЭ, U, Th, Cs установлены методом ICP-MS, детали методики описаны в (Panteeva et al., 2003). Измерения проведены на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500се с использованием международных и российских стандартов (BHVO-2, RCM-1, JG-2 и другие). Ошибка определения содержаний не превышает 10%. Все анализы получены с использованием материально-технической базы центра коллективного пользования "Геодинамика и геохронология" ИЗК СО РАН.

Предварительная пробоподготовка и выделение акцессорного циркона из проб вулканитов проводились в ИЗК СО РАН по стандартной методике (концентрационный столик, магнитная сепарация, тяжелые жидкости и ручная отборка из концентратов). Отобранные зерна цирконов были имплантированы в эпоксидную смолу.

U-Рb геохронологическое датирование цирконов из исследованных образований Усой-Точерского междуречья проведено в Геологическом институте СО РАН (г. Улан-Удэ) методом лазерной абляции с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS) детальное описание методики приведено в (Хубанов и др., 2016). Изотопный анализ проводился на одноколлекторном магнитно-секторном ICP масс-спектрометре Element XR с системой лазерной абляции New Wave UP213. Диаметр лазерного луча составлял 30-40 мкм с общей длительностью измерений 55 с. В качестве внешнего стандарта использовался эталонный циркон 91500 (Wiedenbeck et al., 1995), контрольного образца – эталонные цирконы GJ (Jackson et al., 2004) и Plešovice (Slama et al., 2008). Погрешность измерения отношений в контрольных образцах варьировала от 1.3 до 6% для отношений ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb и ²⁰⁷Pb/²³⁵U и от 0.1 до 2.5% для ²⁰⁶Pb/²³⁸U. Относительная погрешность значения средневзвешенного конкордатного возраста контрольных цирконов составляла не более 2%. U-Th-Pb изотопные отношения были рассчитаны по программе GLITTER (Van Achterbergh et al., 2001; Griffin et al., 2008). Диаграммы с конкордией и конкордантные возрасты были построены и рассчитаны с использованием программы Isoplot 3 (Ludwig, 2003). В случае построения графиков пересечения средней дискрдантной линии с конокрдией (в координатах Терра-Васербурга) использовалось значение нерадиогенного ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, рассчитанного по модели (Stacey, Kramers, 1975). В интерпретации обломочных цирконов учитывались только оценки возраста, дискордантность которых не превышает



Рис. 3. Спектры распределения редких элементов, нормализованные к составу континентальной коры (Тейлор, Мак-Леннан, 1988) для рудоносных пород якшинской (тилимской) свиты.

10%. Гистограммы и кривые относительной вероятности для цирконов древнее 1 млрд лет построены по 207 Pb/ 206 Pb значениям возраста с ошибкой 1 σ , для цирконов моложе 1 млрд лет по возрасту, рассчитанного по 206 Pb/ 238 U с ошибкой 1 σ . Построение гистограмм, кривых относительной вероятности и вычисление их максимумов проводилось по программам (Gehrels, 2011).

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУД И ВМЕЩАЮЩИХ ИХ ПОРОД

Со времени вскрытия рудных тел Талойского месторождения горными выработками прошло 70 лет и отобрать пробы оксидных марганцевых руд, не измененных гипергенными процессами, не удалось. Опробованы железные гематит-магнетитовые и гематитовые руды, силикатно-карбонатные сланцы с повышенным содержанием Fe и Mn (более 10 и более 1%, соответственно) и разные типы вулканогенных пород (табл. 1). Как видно из таблицы, опробованные руды принадлежат кремнисто-железистому типу (исключая чисто гематитовую руду обр. ТЛ-53), и представлены разновидностями от существенно гематитовых до гематит-магнетитовых с близкими соотношениями этих минералов или преобладанием магнетита. Помимо кремнезема и оксидов железа руды нередко содержат заметные количества глинозема (до 6%), изредка MgO – до 1.7%. Характерны повышенные содержания Zn (до 1200 г/т), Pb (до 1800 г/т), иногда Си (до 350 г/т), но особенно Ва, концентрации которого могут достигать до 10 мас. % (в рудах часто присутствует барит).

Химический состав карбонатно-силикатных Fe-Mn содержащих пород характеризуется варьирующими содержаниями SiO₂ (1.8–39.5 мас. %), низкими титана, натрия и фосфора (табл. 1). Концентрации алюминия и калия так же невысокие, но увеличиваются в силикатных разновидностях пород. Типичны всегда повышенные содержания магния, которые большей частью связываются с карбонатной составляющей пород (доломит, сидерит), так же как марганец и часть железа, иногда основная. По сравнению с железистыми (гематитовыми и гематит-магнетитовыми) марганецсодержащие породы характеризуются более высокими содержаниями меди, цинка и свинца (рис. 3). Такие отличия могут быть результатом различных окислительно-восстановительных условий при осаждении этих микроэлементов и дальнейшем вхождении в состав формирующихся минеральных фаз.

Как уже упоминалось, что в составе рудоносных отложений значительную роль играют вулканогенные породы. Реконструкция палеогеодинамических обстановок накопления толщ и оценка времени формирования Талойского железомарганцевого оруденения проведено нами на основе изучения геохимических характеристик руд и сопряженных с ними вулканогенных образований. Использование диаграммы Zr/TiO₂–Nb/Y (рис. 4) (Winchester, Floyd, 1977), как наиболее подходящей для анализа измененных пород, показало, что вулканиты свиты соответствуют нормальнощелочным риолитам и риодацитам. Для них типичны высокие значения FeO*/(FeO* + MgO), на основании чего они могут быть отнесены к железистым образованиям. По содержанию щелочей



Рис. 4 Классификационная диаграмма Zr/TiO₂–Nb/Y (Winchester, Floud, 1977) для кислых вулканитов якшинской свиты.

кислые вулканиты соответствуют образованиям щелочно-известковой и известково-щелочной серий (Frost, 2001). Кроме того, лля них характерны низкие содержания Sr (11-33 г/т), и Nb (4-10 г/т), повышенные для вулканитов концентрации Y (20-44 г/т) (табл. 1) и слабофракционированные спектры распределения редкоземельных элементов ($La_n/Yb_n = 5-24$) (рис. 5). Особенности состава вулканитов, сочетающие резкие минимумы по Sr, P, Ti, их принадлежность к железистым образованиям и повышенные концентрации некоторых высокозарядных элементов, сближают эффузивы месторождения с гранитами А-типа. формирование которых связывается с внутриплитными обстановками. При этом низкие концентрации Nb, Zr, высокие Ва и наличие Ta-Nb минимума более типичны для гранитоидов зоны субдукции. Высокие Y/Nb (2.4-8.0) отношения и положение точек составов эффузивов свиты (рис. 6) (Еby, 1992) указывают на их формирование за счет коровых источников в субдукционной обстановке (рис. 7). Сочетание подобных противоречивых особенностей состава связывается с разнообразием магматических источников и их эволюцией в ходе процесса в условиях активной континентальной окраины.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В период разведки месторождения и еще в 70-80 гг. прошлого века, а иногда и позже ввиду отсутствия систематических изотопно-геохронологических данных возраст палеонтологически немых комплексов оценивался, главным образом, исходя из степени метаморфических преобразований. Породы Гаргинской и других "глыб", степень метаморфизма которых достигла амфиболитовой фации, считались нижнепротерозой-



Рис. 5. Спектры распределения редких (а), нормализованных к составу примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989) и редкоземельных элементов (б), нормализованных к хондриту (Sun, McDonough, 1989), для кислых вулканитов якшинской (тилимской) свиты.



Рис. 6. Диаграмма Y–Ce–Nb (Eby, 1992) для кислых вулканитов якшинской свиты. A_1 – гранитоиды образованные за счет источника подобного OIB, A_2 – гранитоиды, сформированные за счет континентальной коры.

ШКОЛЬНИК и др.

Таблица 1. Представительные анализы химического (масс %) и редкоэлементного (г/т) составов железо-марганцевых и вмещающих пород Талойского месторождения

V	I								II			
компонент	ТЛ-53	ТЛ-6	ТЛ-49	ТЛ-66	ТЛ-68	ТЛ-67	ТЛ-63	ТЛ-22	ТЛ-26	ТЛ-28		
SiO ₂	0.65	24.71	45.55	31.84	31.82	52.62	13.30	2.69	32.80	6.15		
TiO ₂	НПО	НПО	0.12	0.03	0.12	0.12	0.07	0.02	0.17	0.02		
Al_2O_3	0.41	0.34	НПО	1.50	6.06	5.43	2.31	0.49	5.84	НПО		
FeO	0.32	0.51	1.79	16.29	19.46	14.25	18.84	<НПО	0.94	1.10		
Fe ₂ O ₃	91.85	70.12	35.80	48.11	36.92	22.66	29.20	10.67	8.17	1.86		
MnO	0.18	0.03	0.02	0.19	0.04	0.02	3.10	3.30	5.47	1.17		
MgO	1.07	0.08	НПО	0.35	1.74	1.15	4.41	13.92	4.08	18.62		
CaO	2.15	НПО	0.18	0.03	0.41	0.11	4.42	26.85	18.24	28.52		
Na ₂ O	НПО	0.01	0.02	0.02	0.02	0.48	0.02	0.03	0.03	0.04		
K ₂ O	0.13	0.04	0.03	0.20	0.41	0.58	0.42	0.05	2.16	0.03		
$P_2 O_5$	0.04	0.03	НПО	0.03	0.05	0.05	0.10	0.04	0.14	0.10		
H O-	0.77	0.03	1.88	0.03	<нпо	<нпо	0.28	нпо	0.48	0.07		
	2.64	0.47		0.05	0.20	0.12	20.76	20.00	20.44	42.41		
CO ₂	2.04	0.14		0.13	0.39	0.12	20.76	39.00	20.44	42.41		
ППП	0.21	0.49	0.30	1.20	2.87	2.28	2.44	HIIO	0.74	HIIU 100.00		
Сумма	100.42	97.00	85.74	99.95 7.4	100.31	99.87	99.07 12	97.00	99.70 51	100.09		
KU Sr	10 6 7	14	1000	7. 4 0	0	15	13	3.1 160	160			
Ba	12	35100	89600	45	11	83	200	100	2000	41 870		
Da V	2	<2	09000 2	43 47	30	22	290	430 67	16	<2		
7 7r	3.8	<3	43	13	84	86	23	4.8	80	<3		
Nh	33	<3	3	0	66	61	33	<3	5.8	<3		
Co	3	<3	3	25	5.1	4.8	<3	4.7	11	<3		
Sc	4	<4	4	4	4.5	<4	4.8	8.7	13	6		
Cr	5	11	64	6.6	6.3	16	10	9.6	12	9.5		
V	3.4	3.4	3	11	21	24	23	14	<4	13		
Ni	15	12	9.5	17	20	16	14	9.2	17	5.5		
Zn	37	28	12	180	170	110	1200	570	230	360		
Pb	19	16	9.7	12	5.8	4.3	11	58	320	14		
Cu	5	<5	8.6	51	35	28	350	20	140	<5		
Sn	3	<3	3	11	4.8	9.6	<3	<3	<3	<3		
La	Не опр	Не опр	Не опр	<5	<5	<5	12	Не опр	Не опр	Не опр		
Ce	Не опр	Не опр	Не опр	<7	8	24	21	Не опр	Не опр	Не опр		
Pr	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр		
Nd	Не опр	Не опр	Не опр	<9	12	16	24	Не опр	Не опр	Не опр		
Sm	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр		
Eu	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр		
Gd	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр		
Tb	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр		
Dy	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр		
Ho	Неопр	Не опр	Неопр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Неопр	Не опр	Неопр		
Er	не опр	не опр	Не опр	не опр	не опр	не опр	Не опр	не опр	Не опр	Не опр		
1111 Vh	не опр	не опр	Неопр	не опр	Не опр	Не опр	не опр	Не опр	Не опр	Неопр		
10 I u	пе опр	пе опр	пе опр На опр	пе опр	пе опр	пе опр	пе опр	пе опр	пе опр	пе опр		
Lu Th	He our	Heorr	Heore	He orr	He our	Heore	He orr	Heore	Heore	Heore		
III II	Не опр	Неопр	Неопр	Не опр	Неопр	Неопр	Неопр	Неопр	Не опр	Неопр		
Cs	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр	Не опр		

Таблица 1. Окончание

IZ	П						IV				
Компонент	ТЛ-30	ТЛ-24	ТЛ-33	ТЛ-54	ТЛ-14	ТЛ-20	ТЛ-31	ТЛ-56	ТЛ-59	ТЛ-2	ТЛ-39
SiO ₂	1.78	11.43	1.41	17.57	73.06	74.27	79.53	77.07	74.81	74.22	74.82
TiO ₂	0.01	0.1	0.04	0.17	0.10	0.17	0.22	0.10	0.09	0.21	0.10
Al_2O_3	0.25	3.72	нпо	4.95	8.99	11.80	8.92	12.41	11.94	13.17	12.20
FeO	4.39	2.13	2.13	3.28	4.49	2.03	1.22	1.88	2.20	0.60	0.70
Fe ₂ O ₂	3.18	0.59	7.54	1.22	4.70	1.08	1.19	0.57	0.57	1.88	1.24
MnO	3.10	1.11	1.77	1.80	0.06	0.02	0.03	0.01	0.05	0.02	0.03
MgO	15.71	15.72	16.87	12.74	0.99	1.05	0.67	0.35	0.09	0.61	0.69
CaO	28.69	25.29	28.29	21.96	0.62	1.15	0.56	0.12	0.06	0.40	0.50
Na ₂ O	0.02	0.03	0.04	0.10	0.33	0.92	1.10	4.06	0.11	3.52	2.49
$K_2 O$	0.02	1 49	0.09	1 69	2.58	4 61	5 27	1.86	8 36	4 50	5 29
P ₂ O ₅	0.05	0.07	0.05	0.12	0.04	0.03	0.04	0.13	нпо	0.07	0.02
1205	0.03	0.07	0.17			2UTO	0.04	0.15	0.04	ипо	0.02
П ₂ О	0.02	0.08	0.07				0.04	0.04	0.04		0.02
CO_2	42.90	37.62	41.44	32.56	0.91	0.75	0.45	0.11	0.17	0.10	0.65
ппп	HIIO	0.70	HIIO	0.89	2.68	1.62	0.57	1.18	0.61	0.37	0.88
Сумма	99.86	100.08	99.83	99.05	99.55	99.50	99.81	99.89	99.09	99.67	99.63
Rb	3.1	35	4.9	46	81	94	94	53	93	91	87
Sr	50	8/	51 270	100	25 510	35	20	33	15	9/	30
Ва	160	520	2/0	2200	510	1800	1300	1500	4400	1400	950
Y Zr	<2	11	2	15	44	23	30 150	29	20	33 170	31 100
Zr Nh	< 3	44	10	80 5.4	92 77	6	150	97	200	1/0	190
NU Co	<5 <1	5.9	2	12	70	22	7.5 0.2	5.0	9.0	9.2	7.5
Co So	\4 5 5	9.9	5 11	15	79 <1	5.5 4 7	0.5 4	×3 4.1	4,9	5	3
SC Cr	13	17	74	27	× 4 20	25	77	36	38	42	33
V	99	21	25	20	15	51	25	18	12	28	36
v Ni).) 7	14	83	19	9.5	91	12	9.5	5.9	20 94	81
Zn	560	640	280	1300	82	58	26	23	15	46	34
Ph	18	420	18	1800	75	4 8	92	47	7.6	16	12
Cu	<5	13	5	14	35	5.4	14	11	6.8	8.9	6.5
Sn	<3	<3	3	3	4	4.1	3	<3	<3	3	3
La	1.81	14.29	Не опр	Не опр	99	29	21	65	37	41	72.05
Ce	8.88	23.12	Не опр	Не опр	169	54	63	111	82	66	128
Pr	0.20	2.51	Не опр	Не опр	16	6	Не опр	12	9	Не опр	12
Nd	0.82	9.26	Не опр	Не опр	60	20	30	41	32	30	43
Sm	0.24	1.85	Не опр	Не опр	12.54	4.24	Не опр	7.3	5.7	Не опр	7.47
Eu	0.09	0.33	Не опр	Не опр	2.64	0.54	Не опр	1.40	0.65	Не опр	0.98
Gd	0.31	1.87	Не опр	Не опр	10.40	3.43	Не опр	5.95	4.47	Не опр	6.27
Tb	0.05	0.26	Не опр	Не опр	1.43	0.56	Не опр	0.87	0.69	Не опр	0.90
Dy	0.29	1.61	Не опр	Не опр	7.67	3.66	Не опр	4.98	4.37	Не опр	5.37
Но	0.05	0.32	Не опр	Не опр	1.39	0.79	Не опр	1.01	1.02	Не опр	1.12
Er	0.12	0.91	Не опр	Не опр	3.37	2.31	Не опр	2.66	3.18	Не опр	3.13
Tm	0.02	0.14	Не опр	Не опр	0.47	0.34	Не опр	0.40	0.53	Не опр	0.46
Yb	0.09	0.91	Не опр	Не опр	2.93	2.25	Не опр	2.33	3.63	Не опр	3.01
Lu	0.01	0.15	Не опр	Не опр	0.42	0.33	Неопр	0.36	0.57	Не опр	0.45
Th	0.02	2.31	Не опр	Не опр	7.28	10.28	6.9	4.36	7.51	9	11.42
U	0.07	1.12	Не опр	Не опр	1.45	0.75	2.6	0.60	1.30	3.2	1.24
Cs	0.15	0.62	Не опр	Не опр	3.86	1.77	Не опр	1.23	0.83	Не опр	0.86

Примечания. І – руды гематитовые, кремнисто-гематитовые, кремнисто-магнетитовые; ІІ – известковистые сланцы с Fe–Mn минерализацией; ІІІ – вулканогенные породы якшинской (тилимской) свиты; ІV – конгломерат и риолит точерской свиты. НПО – концентрации элемента ниже предела обнаружения.



Рис. 7. Диаграмма Nb-Y (а) и Rb-(Y + Nb) (б) (Pearce et al., 1984; Pearce, 1996) для кислых вулканитов якшинской (тилимской) свиты. WPG – внутриплитные граниты, ORG – граниты океанических хребтов, VAG – граниты вулканических дуг и активных континентальных окраин, syn-COLG – синколлизионные граниты

скими (Беличенко, 1960; Салоп, 1964). Залегающие, как считалось, на неопротерозойском (байкальском) фундаменте слабометаморфизованные слоистые толщи оценивались диапазоном от верхнего протерозоя до нижнего палеозоя (Беличенко, 1960, 1969). Позже, к венду стали относить только основание слоистой толщи (суванихинская свита), продуктивную тилимскую свиту к нижнему кембрию, а перекрывающую ее якшинскую свиту к среднему кембрию (Беличенко, 1977).

К настоящему времени значительный пакет изотопно-геохронологических данных получен по комплексам, как бы образующим фундамент Багдаринского синклинория (или, по разным исследователям, — нижнему структурному горизонту, "условному автохтону" и т.п.). Установлено, что возраст гнейсов Гаргинской "глыбы" (по детритовым цирконам) не древнее неопротерозойского — 700—800 млн лет (Резницкий и др., 2015), возраст синтектонических гранито-гнейсов Амалатского "массива" оценен в 790 ± 6 млн лет (Рыцк и др., 2002), а детритовых цирконов из слюдяных сланцев Ципиканского выступа находится в пределах диапазона 847-781 млн лет (Pvженцев и др., 2012). Шаманский выступ, сформированный породами офиолитовой и островодужной ассоциаций, U-Pb возраст которых по цирконам из плагиогранитных жил в амфиболитах -972 ± 14 млн лет (Некрасов и др., 2007), кумулятивных габброидов офиолитовой ассоциашии 939 ± 11 млн лет и метабазальтов 892 ± 16 млн лет (Гордиенко и др., 2010). Возраст известковощелочных вулканитов островодужной ассоциации (усойская свита) — 837 ± 8 и 789 ± 8 млн лет (Некрасов и др., 2006). Что касается составляющих слоистой (или расслоенной, "расчешуенной") толщи Багдаринского синклинория оценки их возраста по-прежнему основаны на органических остатках, большей частью обнаруженных за пределами рудоносной зоны. Якшинская (плюс бывшая тилимская) свита отнесена к девону или, возможно, нижнему карбону (Гос. Геол. Карта, 2011; Руженцев и др., 2012).

Основываясь на конседиментационном характере вулканизма для определения возраста якшинской (тилимской) свиты были выделены цирконы из двух проб вулканитов, отобранных непосредственно из горных выработок в пределах Талойского месторождения — туф риолит-дацитового состава (ТЛ-31) (N 54°47'32.1"; Е 113°54'05.5") и туффит (ТЛ-56) (N 54°46'34.5"; Е 113°50'03.6"). Цирконы из туфа ТЛ-31, судя по однотипным морфологии и цвету, относятся к одной генерации. Для них характерна осциляционная зональность, типичная для цирконов магматической генерации (рис. 8). По цирконам получено 27 значений изотопного состава, образовавших на диаграмме конкордантный кластер с возрастом 799 ± 6 млн лет (рис. 9).

В туффите ТЛ-56 основная масса цирконов (80%) принадлежит одной генерации, аналогичной по облику и строению цирконам из туфа ТЛ-31 (рис. 10а, 10б). Кроме них в выборке присутствовали цирконы другого типа (9 зерен, 20%), скорее всего детритовые или с реликтами детритового циркона. Для многих таких зерен характерно сложное строение, указывающее на гетерогенный генезис (рис. 8). Из туффита проанализировано 46 зерен детритовых цирконов, имеющих конкордантные значения возраста. Возраст 37 зерен цирконов основного кластера находится в интервале 753-814 млн лет, с пиком 789 млн лет (рис. 10а), возраст рассчитанный методом пересечения дискордантной линии с конкордией составляет 790 ± 5 млн лет при CKBO = 0.85 (рис. 10б). По цирконам второй группы получены значения U-Рь возраста в диапазоне 2020-2892 млн лет. Обычно такие значения получены по ядрам, обрастающим зональным цирконом, аналогичным зернам основной генерации.



Рис. 8. Примеры кристаллов цирконов (катодолюминесцентное фото) из кислых вулканитов якшинской (тилимской) и точерской свит. Первый ряд проба ТЛ-31, второй – ТЛ-39, третий – ТЛ-56.

Кроме указанных выше, так же для целей геохронологии. исследован вулканизм точерской свиты Усой-Талойского междуречья. В ее составе выделяются конгломераты, метаморфизованные кислые и средние эффузивы, сланцы различного состава и известняки. В классических стратиграфических схемах точерская свита считалась вышележашей и перекрывающей якшинскую (тилимскую) свиту после небольшого перерыва (Беличенко, 1969). По некоторым современным построениям (Руженцев и др., 2012) якшинская и точерская свиты относятся к разным, но не разновозрастным, типам разрезов осадочно-вулканогенных толщ Багдаринского синклинория – ороченскому и точерскому, соответственно. Согласно схеме С.В. Руженцева и др. точерская свита несогласно с базальными конгломератами залегает непосредственно на байкальском основании (фундаменте). Возраст свиты оценивался разными авторами от кембрия до девона (Беличенко, 1969; Бутов, 1996). Эти же авторы считали, что из состава свиты стоит исключить эффузивно-терригенную часть разреза, которая, по их мнению, относится к подстилающим отложениям или представляет тектоническую пластину граничащую с гравелито-конгломератовой частью разреза. Высказывались сомнения и относительно конгломератов – базальные или внутриформационные, или вообще не относящиеся к точерской свите (Беличенко, 1969). Установление возраста точерской свиты позволяет либо определить верхнюю возрастную границу якшинской свиты, либо подтвердить временной интервал накопления последней (в зависимости от справедливости одной из схем), но в любом случае получить дополнительную информацию о возрасте рудоносной толщи. То же относится и к возрасту конгломератов.



Рис. 9. Диаграмма с конкордией для цирконов из туфов (ТЛ-31).



Рис. 10. Гистограмма и кривая относительной вероятности U–Pb возрастов (а) и диаграмма с конкордией (б) и для цирконов из туффитов (ТЛ-56) якшинской (тилимской) свиты.

Из разреза точерской свиты отобран образец риолит-порфира (ТЛ-39) и конгломерата (ТЛ-2). Вулканит непосредственно граничит с толщей конгломератов, однако установить контактовые взаимоотношения не удалось. Проба ТЛ-39 представляет собой риолит с пойкилитовой и реликтовой порфировой структурой. Основная масса большей частью состоит из неправильных более или менее изометричных зерен полевых шпатов, интенсивно серицитизированных, и кварца. Среди полевых шпатов различается калишпат и плагиоклаз. Для 109 зерен цирконов получены конкордантные значения возрастов. Они укладываются в диапазон 740-855 млн лет, причем большая часть попадает в интервал 770-820 млн лет, с максимумом вблизи 790 млн лет (рис. 11а), возраст рассчитанный методом пересечения дискордантной линии с конкордией составляет 794 ± 5 млн лет при



Рис. 11. Гистограмма и кривая относительной вероятности U–Pb возрастов (а) и диаграмма с конкордией (б) и для цирконов из риолита (ТЛ-39) точерской свиты.

CKBO = 3 (рис. 11б). Таким образом, полученные значения перекрываются с кластерами по вулканитам якшинской (тилимской свиты).

Крупногалечные конгломераты состоят из хорошо окатанной гальки представленной кварцитами, гранитами, эффузивами. Цемент зеленовато-серый псаммитовый, рассланцованный. Выделенные из пробы цирконы характеризуются небольшим размером (до 150 мкм) и представлены призматическими прозрачными зернами разной степени окатанности. Для 101 из 110 (92%) зерен циркона были получены конкордантные значения возраста (степень дискордантности $\pm 10\%$), которые использовались при построении гистограмм и диаграмм плотностей вероятности распределения возрастов (рис. 12). Основная часть конкордантных значений возраста изученных цирконов находится в интервале 697–834 млн лет



Рис. 12. Гистограмма и кривая относительной вероятности U–Pb возрастов детритовых цирконов из конгломерата (ТЛ-2) точерской свиты.

(73 зерна), с пиком 0.80 млрд лет. Кроме того, по единичным зернам получены возрасты 280-286, 411, 574, 619, 1787, 1820 и 1968 млн лет. Цирконы с древними возрастами образуют широкий кластер со значениями возраста от 2413 до 2962 млн лет. Три зерна с молодыми возрастами, скорее всего результат засорения пробы. Но с возраста 574 млн лет начинается серия, достаточно сближенных значений возрастов. Т.е значения 570-650 млн можно считать нижним возрастным пределом образования конгломератов. Основная масса цирконов (пик 800 млн лет) очевидно результат размыва якшинской и точерской свит. Раннедокембрийские значения возрастов в основном получены по ядрам гетерогенных цирконов, вероятно попавших в конгломераты в результате неоднократного переотложения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Талойское месторождение характеризуется следующими основными чертами, которые можно считать индикаторными:

 – сочетание железных, марганцево-железных и марганцевых руд при значительном преобладании железных;

железо-кремнистый (кварц-гематитовый)
состав ведущего типа железных руд;

 – линзово-пластовая морфология и согласное залегание рудных тел;

 – концентрация более крупных железорудных тел в центральной части месторождения, а более мелких марганцеворудных на периферии;

 — фациальные переходы между разными типами руд;

 высокие концентрации бария (и присутствие барита), заметно повышенные Pb и Zn;

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

 ассоциация рудных залежей с вулканогенными породами, имеющими признаки конседиментационных.

Перечисленные особенности типичны для железо-марганцевых месторождений, относимых к гидротермально-осадочному типу. Такие месторождения обнаруживаются почти во всех складчатых областях развития осадочно-вулканогенных толщ, в частности, в палеовулканических поясах Казахстана и Южного Урала – фрагментах активных континентальных окраин и зон внутриконтинентального растяжения (Кулешов, 2013; Брусницын, 2013 и др.). Осадочно-вулканогенные месторождения формируются под воздействием рудоносных гидротерм, связанных с активной вулканической деятельностью. Вулканогенный источник гидротерм маркируется парагенезисом Fe и Mn руд и рядом индикаторных элементов, среди которых Ba, Pb, Zn. Разгрузка растворов происходит ступенчато: первыми, т.е ближе к источнику, в осадок переходят кремнезем и железо, формируя Fe-Si ядро с кварц-гематитовыми рудами. Более подвижный марганец образует залежи на периферии. Таким образом, как считается, создавались зональные палеогидротермальные постройки. Значительно более высокие содержания Si и Fe в растворах приводят к соответственному преобладанию железных руд над марганцевыми. Как видим, известная и достаточно обоснованная модель хорошо отражает основную специфику Талойского месторождения.

Остановимся на проблемах возраста. По цирконам из туфа ТЛ-31, основной генерации туффита ТЛ-56 якшинской (тилимской) свиты и из риолит-порфира точерской свиты получены практически идентичные значения U-Pb возраста – вблизи 800 млн лет и перекрывающиеся диапазоны значений, полученных по отдельным зернам, в интервале 800 ± 50 млн лет. Можно вполне определенно считать возраст якшинской (тилимской) свиты и, соответственно, Талойского Fe-Mn месторождения верхнерифейским. Такому заключению не противоречат и данные по конгломератам. Привлекает внимание очень значительное расхождение между палеонтологическими и изотопными данными, заметим, не так уж редко встречающееся. В частности, аналогичный диссонанс методов неоднократно возникал при исследовании многих комплексов и толщ Восточного Саяна и активно обсуждался в печати (Хоментовский, 1985, 1986; Кузьмичев, 2004 и др.). Здесь отметим одну из возможных причин. Разрез осадочно-вулканогенного наполнения Багдаринского прогиба, можно сказать, сборный. Он реконструирован по разобщенным в поле гранитоидов блокам, корреляция между которыми осуществлялась по литолого-формационным признакам. Экстраполяция полученных по одному из отдельных тектонических блоков данных на конкретную стратиграфическую последовательность (свиту) в целом может быть ошибочной. Особенно, если учитывать покровно-складчатое строение ("расчешуенность") толщи. Непосредственно в пределах рудоносной зоны Талойского месторождения, по свидетельству детально изучавших ее геологов, надежных органических остатков обнаружено не было. Более того, иногда прямо подчеркивалось, что "(тектонической) пластиной может оказаться продуктивная пачка Талой-Усойского железомарганцевого месторождения, выглядящая инородным телом в геологическом разрезе" (Бутов, 1996, стр. 54). Добавим, что в случае девонского возраста якшинской (тилимской) свиты в туффите и даже туфах должны были оказаться детритовые или захваченные цирконы "фундамента" (более 900 млн лет) и особенно цирконы раннепалеозойского возраста, учитывая широкое распространение соответствующих гранитов в ЦАСП (в частности в Гаргинской "глыбе"). Если суммировать факты, в первую очередь, совпадение интервалов и пиков U-Pb возрастов цирконов по трем пробам при отсутствии ксеногенных цирконов (кроме небольшой примеси древних цирконов в туффите), верхнерифейский возраст якшинской (тилимской) свиты и Талойского месторождения можно считать достоверным.

Напомним, что U-Рb датировки, полученные для пород "фундамента" Багдаринского синклинория или нижнего структурного горизонта также верхнерифейские, но на 100 млн лет или немного более древнее. В целом, верхний рифей – период активного проявления эндогенных процессов, прежде всего вулканизма. При палеогеодинамических построениях в южном складчатом обрамлении Сибирской платформы реконструируются серии неопротерозойских островодужных систем (Парфенов и др., 2003; Гордиенко и др., 2003; Гордиенко, Метелкин, 2016; Кузьмичев, 2004; Киzmichev et al., 2005; Кузьмичев, Ларионов, 2013; Ярмолюк и др., 2016; Макрыгина и др., 2007; Добрецов и др., 2013 и др.), ведущие среди которых позднерифейские. Последнее подтверждается тем обстоятельством, что в терригенных и метатерригенных породах всех исследованных к настоящему времени террейнов юга Сибири присутствуют, причем часто количественно преобладают детритовые цирконы возрастного диапазона 800 ± 50 млн лет и с типичными формами магматического генезиса (Козаков и др., 2005; Демонтерова и др., 2011; Rojas-Agramonte et al., 2011; Kovach et al., 2013, Школьник и др., 2016; Резницкий и др., 2018 и др.). Непосредственно в Восточно-Забайкальском сегменте ЦАСП с позднерифейским этапом также связано формирование вулканических комплексов разных геодинамических типов (Некрасов и др., 2007; Рыцк и др., 2002, 2007, 2011; Руженцев и др., 2012; Kroner et al., 2015). Из них в плане обсуждаемых здесь вопросов привлекает внимание Келянская островодужная система (Гордиенко, 2006). В пределах Багдаринского прогиба к Келянской системе относится усойская свита, включающая вулканиты островодужного типа от базальтов до риолитов (Гордиенко и др., 2010; Руженцев и др., 2012). По риолитам свиты были получены U-Pb возраста 837.4 ± 11 и 789.2 ± 8 млн лет (Некрасов и др., 2006). На основании докембрийского возраста усойская свиты рассматривалась как часть "фундамента" Багдаринского прогиба – включалась в Шаманский "выступ". По полученным нами геохронологическим данным вулканиты усойской свиты совпадают по возрасту с вулканитами якшинской (тилимской) свиты. Можно предполагать, что последние, как и вулканиты усойской свиты, относятся к островодужным, с чем согласуются геохимические особенности вулканитов якшинской (тилимской) свиты. В таком случае, накопление включающих вулканиты и Fe-Mn pyды толш должно было происходить в обстановке активной континентальной окраины, в задуговом или междуговом бассейне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные указывают на то, что формирование Талойского железо-марганцевого оруденения связано с эксплозивной и эффузивной активностью синхронного с осадконакоплением вулканизма. Можно считать, что рассмотренные железо-кремнистые и марганцевистые породы образования являются фрагментом палеогидротермальной постройки. Установленный неопротерозойский возраст железо-марганцевого оруденения Усой-Талойского междуречья позволяет выделить в Забайкальском сегменте ЦАСП новую (рифейскую) эпоху вулканогенного рудообразования железа и марганца.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ, грант 19-17-00099.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Беличенко В.Г. (1960) Об условиях накопления марганценосных осадков в верхнем протерозое Баргузино-Витимского междуречья. Тр. Вост.-Сиб. Геол. Инта, сер. геол., (Вып. 2), 137-143.

Беличенко В.Г. *Нижний палеозой Западного Забайка*лья. М.: Наука, 1969. 207 с.

Беличенко В.Г. Каледониды Байкальской горной области. Новосибирск: Наука, 1977. 134 с.

Беличенко В.Г., Скляров Е.В., Добрецов Н.Л., Томуртогоо О. (1994) Геодинамическая карта Палеоазиатского океана. Восточный сегмент. *Геология и геофизи-ка*. (7–8), 29-41.

Беличенко В.Г., Гелетий Н.К., Бараш И.Г. (2006) Баргузинский микроконтинент: к проблеме выделения. *Геология и геофизика* (10), 1049-1059. Брусницын А.И. (2013) Минералогия марганцевоносных осадков Южного Урала. СПб.: С.-Петерб. Гос. Унт, 160 с.

Бутов Ю.П. (1996) Палеозойские осадочные отложения Саяно-Байкальской горной области. Улан-Удэ. Изд. БНЦСОРАН, 153 с.

Гордиенко И.В. Индикаторные магматические формации Центрально-Азиатского складчатого пояса и их роль в палеогеодинамических реконструкциях. *Геология и геофизика*. (12), 1290-1300.

Гордиенко И.В. (2006) Геодинамическая эволюция поздних байкалид и палеозоид складчатого обрамления юга Сибирской платформы. *Геология и геофизика*. (1), 53-57.

Гордиенко И.В., Булгатов А.Н., Руженцев С.В., Минина О.Р., Климук В.С., Ветлужских Л.И., Некрасов Г.Е., Ласточкин Н.И., Ситникова В.С., Метелкин Д.В., Гонегер Т.А., Лепехина Е.Н. (2010) История развития Удино-Витимской островодужной системы Забайкальского сектора Палеоазиатского океана в позднем рифее-раннем палеозое. *Геология и геофизика*. (5), 589-614.

Гордиенко И.В., Метелкин Д.В. (2016) Эволюция субдукционного магматизма на неопротерозойской и венд-раннепалеозойской активных окраинах Палеоазиатского океана. *Геология и геофизика*. (1), 91-108.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-б 1 : 200000 (издание второе) (2011). Серия Баргузино-Витимская. Лист N-49-XII–Ципикан. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ.

Демонтерова Е.И., Иванов А.В., Резницкий Л.З., Беличенко В.Г., Хунг Ц.-Х., Чунг С.-Л., Иизука Йо., Ванг К.-Л. (2011) История формирования Тувино-Монгольского массива по данным U-Pb датирования методом LA-ICP-MS детритовых цирконов из песчаника дархатской серии (Западное Прихубсугулье, Северная Монголия). ДАН. (3), 358-362.

Добрецов Н.Л., Буслов М.М., де Грайве Й., Скляров Е.В. (2013) Взаимосвязь магматических, осадочных и аккреционно-коллизионных процессов на Сибирской платформе и ее складчатом обрамлении. *Геология и геофизика*. (10), 1451-1470.

Козаков И.К., Сальникова Е.Б., Натман А. (2005) Метатерригенные толщи Тувино-Монгольского массива: возраст, источники, тектоническая позиция. *Страти*графия. *Геол. корреляция*. (1), 3-25.

Кузъмичев А.Б. (2004) Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. М.: ПРОБЕЛ-2000, 192 с.

Кузьмичев А.Б., Ларионов А.Н. (2011) Сархойская серия Восточного Саяна: неопротерозойский (~700–800 млн лет) вулканический пояс Андийского типа. *Геология и геофизика*. (7), 875-895.

Кулешов В.Н. (2013) Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза. М.: Научный мир, 508 с.

Летникова Е.Ф., Летников Ф.А., Кузнецов А.Б., Школьник С.И., Резницкий Л.З. (2011) Генезис Мп руд и их расположение в осадочных бассейнах восточного сегмента Палеоазиатского океана: Sm–Nd изотопные и геохимические свидетельства. *ДАН*. (6), 789-794.

Летникова Е.Ф., Летников Ф.А., Школьник С.И., Черкашина Т.Ю., Резницкий Л.З., Вишневская И.А.

(2016) Изотопная Nd систематика венд-раннекембрийских осадочных руд северного сегмента Палеоазиатского океана. ДАН. (1), 78-83.

Макрыгина В.А., Беличенко В.Г., Резницкий Л.З. (2007) Типы палеоостровных дуг и задуговых бассейнов северо-восточной части Палеоазиатского океана (по геохимическим данным). *Геология и геофизика*. (1), 141-155.

Некрасов Г.Е., Руженцев С.В., Пресняков С.Л., Родионов Н.В., Лыхин Д.А., Голионко Б.Г. (2006) U-Pb SHRIMP датирование цирконов из плутонических и метаморфических пород Икат-Багдаринской и Агинской зон (Забайкалье). Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы научного совещания. Иркутск, ИЗК СО РАН, 58-60.

Некрасов Г.Е., Родионов Н.В., Бережная Н.Г., Сергеев С.А., Руженцев С.В., Минина О.Р., Голионко Б.Г. (2007) U–Pb возраст цирконов из плагиогранитных жил мигматизированных амфиболитов Шаманского хребта (Икат-Багдаринская зона, Витимское нагорье, Забайкалье). ДАН. (5), 661-664.

Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И. (2003) модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии. *Тихоокеанская геология*. (6), 7-41.

Резницкий Л.З., Школьник С.И., Иванов А.В., Демонтерова Е.И., Летникова Е.Ф., Hung C.-H., Chung S.-L. (2015) Герцинский Икатский надвиг в Забайкальском сегменте Центрально-Азиатского складчатого пояса. *Геология и геофизика*. (12), 2118-2133.

Резницкий Л.З., Ковач В.П., Бараш И.Г., Плоткина Ю.В., Ван К.-Л., Чун К.-Л. (2018) Возраст и источники терригенных пород Джидинского террейна : результаты U–Th–Pb (LA-ICP-MS) геохронологических исследований детритовых цирконов. Стратиграфия. Геологическая корреляция. (5), 3-29.

Рыцк Е.Ю., Шалаев В.С., Ризванова Н.Г., Крымский Р.Ш., Макеев А.Ф., Риле Г.В. (2002) Олокитская зона Байкальской складчатой области: новые изотопно-геохронологические и петрогеохимические данные. *Геотектоника*. (1), 29–41.

Рыцк Е.Ю., Ковач В.П., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В. (2007) Структура и эволюция континентальной коры Байкальской складчатой области. *Геотектоника*. (6), 23-51.

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.

Руженцев С.В., Минина О.Р., Некрасов Г.Е., Аристов В.А., Голионко Б.Г., Доронина Н.А., Лыхин Д.А. (2012) Байкало-Витимская складчатая система: строение и геодинамическая эволюция. *Геотектоника*. (2), 3-28.

Салоп Л.И. (1967) Геология Байкальской горной области. М.: Недра, 700 с.

Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.

Хоментовский В.В. (1985) О вмыве мелких окаменелостей в древние толщи и связанных с ними проблемах стратиграфии. *Геология и геофизика*. (1), 6-12.

Хоментовский В.В. (1986) Проблемы стратиграфии и палеонтологии позднего докембрия Алтае-Саянской складчатой области. В кн. Поздний докембрий и ранний палеозой Сибири. Стратиграфия и палеонтология. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики, 3-21.

Хубанов В.Б., Буянтуев М.Д., Цыганков А.А. (2016) U–Pb изотопное датирование цирконов из PZ-MZ магматических комплексов Забайкалья методом магнитно-секторной масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором: процедура определения и сопоставление с SHRIMP данными. *Геология и геофизика*. (1), 241-258.

Школьник С.И., Летникова Е.Ф. (2015) Геохимия марганцевых руд южного складчатого обрамления Сибирской платформы. *Геохимия*. (6), 551-560.

Shkolnik S. I., Letnikova E. F. (2015) Geochemistry of Manganese Ores from the Southern Folded Margin of the Siberian Platform. *Geochem. Int.* **53**(6), 545–553.

Школьник С.И., Станевич А.М., Резницкий Л.З., Савельева В.Б. (2016) Новые данные о строении и временном диапазоне формирования Хамардабанского террейна: свидетельства U–Pb LA-ICP-MS датирования цирконов. Стратиграфия. Геологическая корреляция. (1), 23-43.

Школьник С.И., Летникова Е.Ф., Маслов А.В., Буянтуев М.Д., Резницкий Л.З., Бараш И.Г. (2017) Вендский марганценосный бассейн Икатского террейна: обстановки формирования и источники сноса. ДАН. (1), 72-75.

Школьник С.И., Бараш И.Г., Буянтуев М.Д. (2019) Изотопно-геохимический состав, минералогия и генезис марганценосных пород гондитовой формации Икатского террейна (Восточное Прибайкалье). *Геолоеия и геофизика*. (2), 159-178.

Ярмолюк В.В., Козловский А.М., Сальникова Е.Б. (2015) Строение, возраст и условия формирования ранненеопротерозойских магматических комплексов Центрально-Азиатского складчатого пояса на примере Холбонурской зоны Сонгинского террейна. ДАН. (1), 73-77.

Eby G.N. (1992) Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications. *Geology*. (20), 641-644.

Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. (2001) A geochemical classification for granitic rock. *J. Petrol.* (42), 2033-2048.

Griffn W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. (2008) GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS / Ed. P.J. Sylvester. *Laser ablation ICP-MS in the Earth sciences*; Current practices and outstanding issues. (40), 308-311.

Jackson S. E., Pearson N. J., Griffin W. L. and Belousova, E. A. (2004) The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochro-nology. *Chem. Geol.* (211), 47-69. Kovach V., Salnikova E., Wang K.-L., Jahn B.-M., Chiu H.-Y., Reznitskiy L., Kotov A., Iizuka Y., Chung S.-L. (2013) Zircon ages and Hf isotopic constraints on sources of clastic metasediments of the Slyudyansky high-grade complex, southeastern Siberia: Implication or continental growth and evolution of the Central Asian Orogenic Belt. *J. Asian Earth Sciences.* (62), 18-36.

Kroner A., Fedotova A.A., Khain E.V. (2015) Neoproterozoic ophiolite and related high-grade rocks of the Baical-Muya belt, Siberia: geochronology and geodynamic implications. *J. Asian Earth Sciences*. (111), 138-160.

Kuzmichev A.B., Kroner A., Hegner E. (2005) Shishkhid ophiolite northern Mongolia: a key to the reconstructions of the Neoproterozoic island-arc system in central Asia. *Precamrian Research*. (138), 125-150.

Ludwig K.R. (2003) Isoplot 3.0. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochron. Center Spec. Publ.* (4).

Panteeva S.V., Gladkochoub D.P., Donskaya T.V. (2003) Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. *Spectrochimica Acta. Part B. Atomic Spectroscopy*. (58), 341-350.

Pearce J.A. (1996) Sources and setting of granitic rocks. *Episodes*. (19), 120-125.

Rojas-Agramonte Y., Kröner A., Demoux A. (2011) Detrital and xenocrystic zircon ages from Neoproterozoic to Palaeozoic arc terranes of Mongolia: significance for the origin of crustal fragments in the Central Asian Orogenic Belt. *Gondwana Res.* (19), 751-763.

Sláma J., Košler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M.N., Whitehouse M.J. (2008) Plesovice zircon – A new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem. Geol.* (249), 1-35.

Stacey J.S., and Kramers J.D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* (26), 207-221.

Sun S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, Eds. Saunders A.D., Norry M.J. Magmatism in Oceanic Basins . *Geol. Soc. London. Spec. Pub.* (42), 313-345.

Wiedenbeck M., Allé P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., van Quadt A., Roddick J.C., Spiegel W. (1995) Three natural zircon standards for U–Th–Pb, Lu–Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards Newsletter*. (19), 1-23.

Winchester J.A., Floyd P.A. (1977) Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chem. Geol.* (20), 325-343.

Van Achterbergh E., Ryan c.G., Jackson S.E., Griffn W.L. (2001) LA-ICP-MS in the Earth sciences – Appendix 3, data reduction software for LA-ICP-MS / Eds. P.J. Sylvester. Short course *St. John's Mineral. Assoc. Canada.* (29), 239-243.

КОНЦЕНТРАЦИЯ ГЕРМАНИЯ И ГАЛЛИЯ В ПРИРОДНЫХ РАСПЛАВАХ И ФЛЮИДАХ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

© 2021 г. В. Ю. Прокофьев^{а,} *, В. Б. Наумов^{b,} **, В. А. Дорофеева^b, Н. Н. Акинфиев^a

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

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

*e-mail: vpr@igem.ru **e-mail: naumov@geokhi.ru Поступила в редакцию 27.02.2020 г. После доработки 22.06.2020 г. Принята к публикации 25.07.2020 г.

Обобщены данные по концентрациям германия и галлия в природных магматических расплавах, полученные при исследованиях состава закалочных стекол вулканических пород и включений в минералах. Концентрации германия в расплавах изменяются от 0.96 до 17.6 ppm (1472 определения). Среднее геометрическое значение концентрации германия в силикатных расплавах 1.56 ppm, что достаточно близко к значению кларка (1.8 ppm). Концентрации галлия в магматических расплавах изменяются от 0.47 до 495 ppm (8755 определений). Среднее геометрическое значение концентрации галлия в силикатных расплавах составляет 19.0 ppm, что также близко к значению кларка (18 ppm). Диапазон концентраций германия в гидротермальных флюидах изменяется от 0.01 до 930 ppm (405 определений) при среднем геометрическом значении 17.0 ppm. Концентрации галлия во флюидах изменяются от 0.02 до 320 ppm (441 определение) при среднем значении 2.0 ppm. Обсуждаются возможные причины различий концентраций германия и галлия в природных расплавах и флюидах.

Ключевые слова: германий, галлий, расплавные и флюидные включения, магматические породы, геодинамические обстановки, гидротермальные месторождения, термодинамическое моделирование **DOI:** 10.31857/S0016752521030079

Исследование редких и рассеянных элементов в природных расплавах и флюидах совсем недавно было недостижимой задачей. Однако появились достаточно чувствительные методы химического анализа (SIMS, LA ICP MS и другие), которые позволяют оценить концентрации многих элементов, находящихся в составе природных расплавов и флюидов в малых концентрациях, изучить закалочные стекла, расплавные включения в минералах магматических пород, а также состав водной фазы флюидных включений в минералах гидротермального генезиса. Такие данные начинают накапливаться во многих публикациях и требуют осмысления. Наша статья посвящена анализу германия и галлия как типичных редких элементов.

Германий и галлий относятся к числу элементов, востребованных высокотехнологичными отраслями промышленности. Они используются при производстве полупроводников, оптических волокон, плоских и сенсорных экранов, солнечных батарей, фотоэлементов, приборов ночного видения и другой важной продукции. Из-за стратегической важности Ga и Ge относят к числу критических элементов (Schulz et al., 2017) и поэтому факторы, определяющие их поведение в природных процессах, вызывают у исследователей особый интерес. Кроме того, они являются не только редкими элементами, но еще и относятся к числу рассеянных, поскольку практически не образуют собственных минеральных фаз, за исключением некоторых очень редких минералов, и находятся в природе в основном в виде примесей в породах и минералах. Кроме того, они расположены в разных (хотя и соседних) столбцах таблицы Менделеева: германий под кремнием, а галлий под алюминием. Поэтому можно предполагать, что в геохимических процессах может быть обнаружено как сходство, так и различие в поведении этих элементов. Кларк германия 1.8 ppm, кларк галлия 18 ppm (Тейлор, Мак-Леннан, 1988).

Нами выполнен анализ литературных данных о концентрациях германия и галлия в составе закалочных стекол, а также расплавных и флюидных включений в минералах различных магматических пород и гидротермальных месторождений. Для этого использовалась база данных по расплавным и флюидным включениям в минералах, составляемая в ГЕОХИ РАН (Наумов и др., 2004, 2009, 2010) и включающая на настоящий момент более 22300 публикаций. В табл. 1 показано количество публикаций и количество анализов в них. Данных по германию существенно

ПРОКОФЬЕВ и др.

	Герм	ианий	Галлий		
теодинамическая обстановка	публикаций	определений	публикаций	определений	
Магматич					
Срединно-океанические хребты	5	1183	31	3253	
Океанические острова	3	44	22	963	
Островные дуги	3	121	25	931	
Активные континентальные окраины	1	1	11	605	
Континентальные рифты и горячие точки	4	87	22	2772	
Задуговые бассейны	2	32	9	226	
Все геодинамические обстановки	18	1472	115	8755	
Природ	ные флюиды	1	1		
Магматические	1	85	6	143	
Гидротермальных месторождений	31	320	20	298	

Таблица 1. Количество публикаций и определений концентраций германия и галлия в природных магматических расплавах и флюидах

Таблица 2. Концентрация германия (ppm) в магматических расплавах по данным изучения расплавных включений и закалочных стекол пород

Местонахождение	ГО*	Минерал	SiO ₂ , мас. %	п	C _{Ge} , ppm	Литература
Atlantic, Indian ocean	Ι	Gl	49.4-52.0	7	1.36-1.71	Hertogen et al., 1980
Stromboli, Italy	III	Gl	73.2-73.5	2	1.48 - 1.58	Renzulli et al., 2001
Olkaria, Kenya	V	Gl	74.0-76.5	4	2.30 - 3.90	Marshall et al., 2009
Atlantic, Indian, Pacific ocean	Ι	Gl	47.4-53.7	475	1.22 - 1.79	Jenner, O'Neill, 2012
Lau Basin, Pacific	VI	Gl	48.1-62	31	1.62-1.95	Jenner et al., 2012
Macquarie, SW Pacific	Ι	Gl	47.4-50.9	53	1.18-1.42	Kamenetsky, Eggins, 2012
Chicxulub craton, Mexico	—	Gl	59.3-64.9	4	1.05-4.17	Belza et al., 2015
Blacktail Creek Tuff, Yellostone, USA	V	Gl	74.7-76.2	3	2.00	Bolte et al., 2015
Agung volcano, Indonesia	III	Gl	50.8-66.3	663	1.30 - 2.30	Fontijn et al., 2015
Valu Fa Ridge, Tonga, Pacific	III	Gl	50.3-75.4	56	1.56 - 2.08	Jenner et al., 2015
Yellowstone, USA	V	Gl	73.9-77.1	57	1.29-2.22	Loewen, Bindeman, 2015
Mauna Kea, Hawaii	II	Gl	47.6-49.6	7	1.10 - 1.20	Huang, Humayun, 2016
Kilauea Iki, Hawaii	II	Gl	50.6-75.1	21	2.40 - 10.80	Greaney et al., 2017
Debunscha Maar, Cameroon	V	Ol, Gl	45.4-50.8	23	0.96-17.60	Ngwa et al., 2017
Ramadas, Andes, NW Argentina	IV	Gl	70.0	1	2.20	Lucci et al., 2018
Mid-Atlantic Ridge	Ι	Gl	48.2-53.4	319	1.47 - 1.75	Yang et al., 2018
Atlantic, Indian, Pacific ocean	Ι	Gl	47.4-52.9	346	1.22 - 1.77	Le Voyer et al., 2019

*Геодинамическая обстановка (I — срединно-океанические хребты, II — океанические острова, III — островные дуги, IV — активные континентальные окраины, V — внутриконтинентальные рифты и горячие точки, VI — задуговые бассейны). Минералы: Gl — стекло основной массы, Ol — оливин. n — количество определений.

меньше, чем по галлию. Тем не менее, для обоих элементов мы имеем представительный материал, достаточный для предварительных выводов.

ГЕРМАНИЙ И ГАЛЛИЙ В ПРИРОДНЫХ РАСПЛАВАХ

Германий. Пока в научных журналах опубликовано 18 статей, содержащих 1472 определения концентрации германия в природных магматических расплавах (табл. 2, 3). Эти данные были получены для расплавных включений в минералах и закалочных стекол вулканических пород из различных геодинамических обстановок. Магматические объекты были подразделены на шесть групп, отражающих главные типы геодинамических обстановок, критерии выделения которых были опубликованы в работах (Наумов и др., 2004, 2010). Рассмотрены следующие геодинамические обстановки: I – срединно-океанические хребты, II – океанические острова, III – островные дуги, IV – активные континентальные окраины, V – внутриконтинентальные рифты и горячие точки, VI – задуговые бассейны. Анализировалась следующая информация: геодинамические обстановки, минерал-хозяин (или закалочное стекло породы), концентрации макро- и микроэлементов (SiO₂, Al₂O₃, FeO, Na₂O, K₂O, Ga, As, Zn, Sb, REE) и летучих (H₂O, Cl, F, S) в расплавах, количество определений и интервал концентраций германия и галлия.

В наших предыдущих работах (Наумов и др., 2004, 2010, 2017) было показано, что средние геометрические значения предпочтительны по сравнению со средними арифметическими, поскольку распределение элементов близко к логнормальному. Сред-

232


Рис. 1. Гистограммы распределения концентраций германия (а) и галлия (б) в природных расплавах.

ние геометрические содержания элементов рассчитывались при условии, что с вероятностью 95% величина отдельного определения не отклоняется от среднего значения более, чем на 2σ. Определения, которые не удовлетворяли этому условию, отбрасывались, а величина среднего значения вновь пересчитывалась. Для каждого значения среднего содержания приведены доверительные интервалы для 95% уровня достоверности: первая цифра — плюс к среднему, вторая цифра — минус от среднего.

Интервал концентраций германия в магматических расплавах достаточно узок — от 0.96 до 17.6 ppm. Среднее геометрическое значение концентрации германия в силикатных расплавах 1.56 ppm, что достаточно близко к значению кларка (1.8 ppm). Распределение значений концентраций Ge одномодальное, с хорошо выраженным максимумом в интервале 1.0–2.0 ppm (рис. 1а).

На диаграмме "концентрация Ge–SiO₂" (рис. 2), построенной по всем имеющимся определениям,

имеются пустые области, свидетельствующие о неполноте имеющихся в настоящее время данных. Максимальные концентрации Ge наблюдаются в основном в расплавах среднего состава, с уменьшением его концентраций в расплавах как кислого, так и основного состава. Магматические расплавы разных геодинамических обстановок заметно различаются по поведению Ge.

В базальтовых расплавах срединно-океанических хребтов, по данным 1183 анализов, концентрации Ge изменяются от 1.18 до 1.79 ppm при среднем содержании 1.54 ppm. Максимальные концентрации Ge (1.79 ppm) наблюдаются в базальтах Тихого океана (табл. 2).

В магматических расплавах океанических островов, связанных с мантийными плюмами, германия заметно больше — от 1.10 до 10.80 ррт при среднем содержании 2.22 ррт (44 анализа). Максимальные концентрации германия (10.80 ррт) связаны с кислыми и основными расплавами вулкана Kilauea Iki на Гавайских островах (табл. 2).

Таблица 3. Количество публикаций, определений и содержания германия в магматических расплавах главных геодинамических обстановок Земли

Геолицаминеская обстановка	Колич	чество	Содержан	ие, ppm	Доверительный
Геодинамическая обстановка	публикаций	определений	интервал	среднее	интервал
Срединно-океанические хребты	5	1183	1.18-1.79	1.54	+0.11/-0.11
Океанические острова	3	44	1.10 - 10.80	2.22	+2.93/-1.26
Островные дуги	3	121	1.30 - 2.30	1.69	+1.93/-1.73
Активные континентальные окраины	1	1	_	2.20	_
Континентальные рифты и горячие точки	4	87	0.96-17.60	1.84	+0.46/-0.36
Задуговые бассейны	2	32	1.40 - 1.95	1.77	+0.12/-0.11
Все геодинамические обстановки	17	1472	0.96-17.60	1.56	+2.08/-1.83



Рис. 2. Диаграммы Ge-SiO₂ и Ga-SiO₂ для природных расплавов.

Магматические расплавы островных дуг характеризуются изменением концентраций германия от 1.30 до 2.30 ррт и средним содержанием 1.69 ррт (121 определение). Максимальные значения концентрации германия обнаружены в расплавах вулкана Agung, Индонезия.

По магматическим расплавам активных континентальных окраин, к сожалению, пока опубликован только один анализ Ge (2.20 ppm) для миоценовых гранитов Аргентины (Lucci et al., 2018).

Максимальный разброс концентраций германия от 0.96 до 17.60 ppm при среднем содержании 1.84 ppm наблюдается в расплавах внутриконтинентальных рифтов и горячих точек (87 определений). Максимальные концентрации германия



Рис. 3. Диаграммы Ge–Al₂O₃ (a), Ga–Al₂O₃ (б), Ge–FeO (в), Ga–FeO (г), Ge–Na₂O (д), Ga–Na₂O (е), Ge–K₂O (ж), Ga–K₂O (з) для природных расплавов.

(17.6 ppm) в этой выборке связаны с основными расплавами из Камеруна (Ngwa et al., 2017).

Концентрации германия в магматических расплавах обстановок задугового спрединга изменяются от 1.40 до 1.95 ppm Ge при среднем содержании 1.77 ppm (32 анализа). Максимальные концентрации германия (1.95 ppm) в них связаны с расплавами бассейна Lau, Тихий океан (Jenner et al., 2012). Имеются также несколько анализов содержаний германия в импактных стеклах метеоритного кратера Чиксулуб, Мексика (Belza et al., 2015), которые не связаны с определенной геодинамической обстановкой. Концентрации изменяются от 1.05 до 4.17 ppm.

Рассмотренный материал позволяет сделать только предварительные выводы. Минимальные



Рис. 4. Диаграммы Ge–H₂O (а), Ga–H₂O (б), Ge–Cl (в), Ga–Cl (г), Ge–F (д), Ga–F (е), Ge–S (ж), Ga–S (з) для природных расплавов.

концентрации Ge характерны для расплавов срединно-океанических хребтов (в среднем 1.54 ppm), а максимальные — для расплавов океанических островов (в среднем 2.22 ppm) и континентальных рифтов (в среднем 1.84 ppm). Возможно, повышенные концентрации германия в расплавах обусловлены влиянием мантии. С этим согласуются повышенные содержания германия в метеоритах различных типов (от 30 до 100 ppm).

Анализ изменения концентраций германия в зависимости от других компонентов расплава обнаружил некоторые закономерности. Некоторые



3000 100 0 100 200 300 400 500 0 100 200 300 500 400 Yb, ppm Yb, ppm

Рис. 5. Диаграммы Ge-La (a), Ga-La (б), Ge-Ce (в), Ga-Ce (г), Ge-Eu (д), Ga-Eu (е), Ge-Yb (ж), Ga-Yb (з) для природных расплавов.

породообразующие элементы имеют значения, к которым тяготеют максимальные концентрации германия (рис. 3). Это алюминий (около 13 мас. % Al₂O₃), железо (около 4 мас. % FeO), натрий (около 4 мас. % Na₂O), калий (около 4 мас. % K₂O). Для летучих компонентов наблюдается слабая положительная корреляция с водой и хлором и отсутствует корреляция с фтором и серой (рис. 4).

ГЕОХИМИЯ том 66 Nº 3 2021

Ge, ppb

Ge, ppb

Ge, ppb

ПРОКОФЬЕВ и др.

Таблица 4. Концентрация галлия (ppm) в магматических расплавах по данным изучения расплавных включений и закалочных стекол пород

Местонахождение	ГО*	Минерал	SiO ₂ , мас. %	n	C _{Ga} , ppm	Литература
Manus Basin, Pacific ocean	VI	Gl	50.0-74.8	35	14.7-40.0	Beier et al., 2015
Chicxulub craton, Mexico	_	Gl	59.3-64.9	5	14.5-17.8	Belza et al., 2015
Blacktail Creek Tuff, Yellostone, USA	V	Gl	74.7-76.2	3	18.0	Bolte et al., 2015
Jiaojia,China	V	Срх	42.1-57.3	16	7.8-31.7	Cai et al., 2015
Bishop Tuff, USA	V	Ĝl	62.5-81.3	614	0.5-33.5	Chamberlain et al., 2015
Prestahnukur, Iceland	II	Gl	69.3-76.6	9	22.0-42.0	Clay et al., 2015
Agung volcano, Indonesia	III	Gl	50.8-66.3	63	18.0-21.0	Fontijn et al., 2015
South Kaua'i Swell, Hawai'i	II	Gl	43.5-51.7	52	11.0-23.0	Garcia et al., 2015
Valu Fa Ridge, Tonga, Pacific	III	Gl	50.3-75.4	56	13.3-20.9	Jenner et al., 2015
Kermadec arc, SW Pacific	III	Gl	50.8-61.5	19	13.7-21.0	Kemner et al., 2015
Japanese subduction zone	III	Gl	69.7-78.8	84	11.4-30.5	Kimura et al., 2015
Yellowstone, USA	V	Gl	73.9-77.1	57	19.3-23.9	Loewen, Bindeman, 2015
Hideaway Park, Colorado, USA	V	Q	70.0-76.9	119	18.5-30.0	Mercer et al., 2015
Taihang, Xiong'er, N.China	V	Pl	49.0-55.0	9	9.5-14.0	Peng et al., 2015
Mid-Atlantic Ridge	Ι	Gl	48.7-52.1	125	14.5 - 20.2	Brandl et al., 2016
Ascension Island, S Atlantic	II	Gl, Cpx	56.3-65.8	52	13.0-63.0	Chamberlain et al., 2016
Mangakino, New Zealand	III	Gl	71.9-77.3	202	11.5-24.3	Cooper et al., 2016
Mid-Atlantic Ridge	Ι	Gl	48.0-51.7	22	13.9 - 20.1	Haase et al., 2016
Galapagos Spreading Center	II	Gl	48.6-52.8	61	14.1-26.8	Herbrich et al., 2016
Mauna Kea, Hawaii	II	Gl	47.6-49.6	7	19.0-21.3	Huang, Humayun, 2016
Putauaki, New Zealand	III	Opx, Cpx, Q	67.3-82.1	16	20.7-159.2	Norling et al., 2016
Surtsey volcano, Iceland	II	Ol	44.4-49.5	164	16.2-31.2	Schipper et al., 2016
Kapoho, Hawaii	II	Ol	47.7-50.8	58	14.0 - 38.0	Tuohu et al., 2016
Llaima, Chile	IV	Ol	47.1-55.1	112	15.7-37.9	Ruth et al., 2016
Oruanui, New Zealand	III	Gl	70.8-76.9	26	13.1 - 17.8	Allan et al., 2017
Mc Dermitt Volcanic Field, Oregon	IV	Q	72.0-76.0	55	17.0-40.0	Benson et al., 2017
Yellowstone and Pantelleria	V	Q	73.2-75.0	29	13.0 - 50.0	Benson et al., 2017
Manihiki plateau, W Pacific	II	Gl	51.3-52.4	7	10.8 - 12.0	Golowin et al., 2017a
Troodos, Cyprus	III	Gl	52.8-54.8	13	9.6-12.3	Golowin et al., 2017b
Manihiki, W Pacific	II	Gl	51.1-52.4	7	10.8 - 12.2	Golowin et al., 2017b
Kilauea Iki, Hawaii	II	Gl	50.6-75.1	21	17.9–69.8	Greaney et al., 2017
Tolbachik, Kamchatka	III	Ol	46.0-48.8	7	15.5-19.8	Kamenetsky et al., 2017
Nifonea Ridge, New Hebrides Isl. Arc	III	Gl	48.2-53.3	42	13.8-22.8	Lima et al., 2017
East-Pacific Rise	l	Gl	49.8-52.7	15	15.0-24.0	Marschall et al., 2017
Debunscha Maar, Cameroon	V	Ol, Gl	45.4-50.8	26	16.8-40.5	Ngwa et al., 2017
Ethiopia	V	Gl	44.7-74.0	296	3.7-46.2	Hutchison et al., 2018
Ramadas, Andes, NW Argentina		Gl	70.0	1	20.0	Lucci et al., 2018
Woodlark, W Pacific	VI	Gl	49.4-51.3	13	14.2-17.3	Park et al., 2018
Mexican Volcanic Belt		Gl	54.9-75.7	222	4.9-340.4	Schindlbeck et al., 2018
Huckleberry Ridge Tuff, Yellowstone	V	Gl	69.7 - 78.7	1446	5.0 - 36.9	Swallow et al., 2018
Mid-Atlantic Ridge	l	Gl	48.2-53.4	319	13.9 - 22.3	Yang et al., 2018
Mild-Atlantic Kidge			49.2-51.5	5/ 27	9.3 - 10.3	Jones et al., 2019
Pariculin, Mexican volcanic belt			55.0 - 50.0	2/	10.9-19.6	Larrea et al., 2019
Atlantic, Indian, Pacific ocean	I T	Gl	46.9-52.9	396	0.9 - 22.9	Le voyer et al., 2019
South Atlantic	1	Gl	49.9–30.1	3	15.8-16.0	Susnchevskaya et al., 2019

* Геодинамическая обстановка (I — срединно-океанические хребты, II — океанические острова, III — островные дуги, IV — активные континентальные окраины, V — внутриконтинентальные рифты и горячие точки, VI — задуговые бассейны). Минералы: Q — кварц, GI — стекло основной массы, OI — оливин, PI — плагиоклаз, Cpx — клинопироксен, Opx — ортопироксен. n — количество определений. Данные по концентрации галлия в магматических расплавах за 1992—2014 г.г. опубликованы ранее (Прокофьев и др., 2016).

Наблюдается слабая положительная корреляция с мышьяком и не обнаружено корреляции со свинцом, цинком и сурьмой. Из редкоземельных элементов обнаруживается положительная корреляция с европием (рис. 5). Галлий. Пока в научных журналах опубликовано 115 статей, содержащих 8755 анализов концентрации галлия в природных магматических расплавах. Данные, опубликованные до 2015 года, приведены в статье (Прокофьев и др., 2016). Более свежие ана-

Геолинаминеская обстановка	Колич	нество	Содержан	ие, ppm	Доверительный
Геодинамическая обстановка	публикаций	определений	интервал	среднее	интервал
Срединно-океанические хребты	31	3253	0.9-38.4	17.5	+2.8/-2.4
Океанические острова	22	963	10.8-69.8	22.6	+8.3/-6.1
Островные дуги	25	931	3.9-159.2	16.3	+3.7/-3.0
Активные континентальные окраины	11	605	4.9-340.4	29.1	+32.5/-15.3
Континентальные рифты и горячие точки	22	2772	0.5 - 270.0	25.0	+8.6/-6.4
Задуговые бассейны	9	226	10.7 - 40.0	16.6	+4.7/-3.7
Все геодинамические обстановки	115	8755	0.5-495.0	20.0	+8.4/-5.9

Таблица 5. Количество публикаций, определений и содержания галлия в магматических расплавах главных геодинамических обстановок Земли

лизы представлены в табл. 4 и 5. Эти данные были получены для расплавных включений в минералах и закалочных стекол вулканических пород из различных геодинамических обстановок. Интервал концентраций галлия в магматических расплавах более широк, чем германия — от 0.5 до 495 ррт. Среднее геометрическое значение концентрации галлия в силикатных расплавах 19.0 ррт, что достаточно близко к значению кларка галлия. Распределение значений концентраций Ga одномодальное, асимметричное, с хорошо выраженным максимумом в интервале 16 и 20 ррт (рис. 16).

На диаграмме "концентрация галлия—SiO₂" (рис. 26), построенной по всем имеющимся определениям для магматических расплавов, наблюдается сложное распределение точек, свидетельствующих о повышенных концентрациях галлия в области расплавов среднего и кислого составов. Магматические расплавы разных геодинамических обстановок заметно различаются по поведению Ga.

В базальтовых расплавах срединно-океанических хребтов, по данным 3253 анализов, концентрации галлия изменяются от 0.9 до 38.4 ррт при среднем содержании 17.5 ррт. Максимальные концентрации галлия (28–35 ррт) наблюдаются в кислых (64–68 мас. % SiO₂) расплавах Восточно-Тихоокеанского поднятия (табл. 4).

В магматических расплавах океанических островов, связанных с мантийными плюмами, галлия заметно больше — от 10.8 до 69.8 ppm при среднем содержании 22.6 ppm (963 анализа). Максимальные концентрации галлия также связаны с расплавами вулкана Kilauea Iki, Гавайские острова (табл. 4).

Магматические расплавы островных дуг характеризуются изменением концентраций галлия от 3.9 до 159.2 ppm и средним содержанием 16.3 ppm (931 определение). Максимальные значения концентрации галлия обнаружены в кислых (67–82 мас. % SiO₂) расплавах современной вулканической системы в Новой Зеландии (Norling et al., 2016). Однако тренд значений в целом демонстрирует постоянство концентраций галлия при изменении SiO₂ (рис. 4). Магматические расплавы активных континентальных окраин содержат от 4.9 до 340.4 ppm Ga при среднем содержании 29.1 ppm (605 анализов). Максимальные концентрации галлия в этой выборке (340 ppm) установлены в расплавах вулканов Мексики (Schindlbeck et al., 2018).

Максимальный разброс концентраций галлия от 0.5 до 270.4 ppm при среднем содержании 25.0 ppm наблюдается в расплавах внутриконтинентальных рифтов и горячих точек (2772 определений). Максимальные концентрации галлия (40–270 ppm) в этой выборке связаны с расплавами среднего и кислого составов (больше 62 мас. % SiO₂).

Концентрации галлия в магматических расплавах обстановок задугового спрединга изменяются от 10.7 до 40.0 ppm Ga при среднем содержании 16.6 ppm (226 анализов). Максимальные концентрации галлия (40 ppm) в них связаны с расплавами бассейна Manus, Тихий океан (Beier et al., 2015).

Из данных табл. 5 следует, что минимальные концентрации Ga характерны для расплавов островных дуг (в среднем 16.3 ppm, +3.7/–3.0), а максимальные – для расплавов активных континентальных окраин (в среднем 29.1 ppm, +32.5/–15.3).

Анализ изменения концентраций галлия в зависимости от других компонентов расплава также обнаружил некоторые закономерности. Некоторые породообразующие элементы имеют значения, к которым тяготеют максимальные концентрации галлия (рис. 3). Это алюминий (около 13 мас. % Al₂O₃), натрий (около 4 мас. % Na₂O), калий (около 4 мас. % К₂О). Для железа наблюдается отрицательная корреляция с галлием (рис. 3). Для летучих компонентов наблюдается слабая положительная корреляция концентрации галлия только с хлором (рис. 4). Наблюдается слабая положительная корреляция со свинцом и не обнаружено корреляции с мышьяком, цинком и сурьмой. Для всех редкоземельных элементов обнаружено два тренда значений концентраций галлия. Один из них слабо положительный и связан с наиболее низкими концентрациями галлия в расплавах срединно- океанических хребтов, а второй не обнаруживает корреляции с содержаниями галлия и



Рис. 6. Взаимная корреляция концентраций германия и галлия в природных расплавах для 95% уровня значимости.

связан главным образом с расплавами активных континентальных окраин (рис. 5).

Концентрации германия и галлия в природных расплавах коррелируют между собой (рис. 6). Среднее геометрическое значение концентрации германия в силикатных расплавах 1.56 ppm, а галлия 19.0 ppm, т. е. имеется существенная разница (примерно на порядок) в концентрациях этих элементов в природных расплавах, которая отражает соотношения кларков этих элементов.

ГЕРМАНИЙ И ГАЛЛИЙ В ПРИРОДНЫХ ФЛЮИДАХ

Германий. Опубликованных данных о концентрациях германия в гидротермальных флюидах пока не так много – 405 определений в 32 публикациях. Это концентрации германия в постмагматических высокотемпературных водных флюидах и минералообразующих растворах, формировавших гидротермальную минерализацию различных месторождений. Это месторождения золота, эпитермальные золото-серебряные, медно-золотопорфировые, оловорудные, свинцово-цинковые с золотом и борные, а также постмагматические кварцевые жилы, связанные с гранитоидами. Среди них имеются как результаты анализа состава индивидуальных флюидных включений, так и результаты валовых анализов. Диапазон концентраций Ge в гидротермальных флюидах изменяется от 0.01 до 930 ррт, при среднем геометрическом значении 17.0 (+36.70/-4.27) ppm (рис. 7).

Характеристика гистограммы свидетельствует об отсутствии нормального типа распределения значений, что может быть связано с недостаточным количеством данных. Наиболее высокие концентрации германия (930 ppm) были установлены во флюидах, формировавших высокотемпературные руды Cu—Au порфирового месторождения Bajo de la Alumbrera, Argentina (Harris et al., 2003).

Проводилось сравнение поведения концентраций германия с похожими по химическим свойствам элементами (свинцом, цинком, оловом, сурьмой, мышьяком, галлием), а также макрокомпонентами природных флюидов — натрием, калием, железом, хлором, кремнием и алюминием, и микрокомпонентами — рубидием, лантаном, европием и иттербием.

Из первой группы элементов установлена отчетливая положительная корреляция концентраций германия во флюидах с концентрациями свинца, цинка, олова (рис. 8), и отсутствие корреляции с содержаниями сурьмы и мышьяка. Среди анионов наблюдается слабая корреляция концентраций германия с концентрациями хлора (рис. 8). Из макрокомпонентов установлена слабая корреляция концентраций германия с концентрациями железа, натрия, калия и алюминия (рис. 9), и не наблюдается корреляции с концентрацией кремния. В то же время наблюдается хорошая корреляция со всеми изученными микроэлементами — рубидием, лантаном, европием и иттербием (рис. 10). И, конечно же, концентра-



Рис. 7. Гистограммы значений концентраций германия (а) и галлия (б) в природных флюидах.

ции германия имеют хорошую положительную корреляцию с концентрациями галлия (рис. 11).

Галлий. Данных о концентрации галлия во флюидах в опубликованной литературе несколько больше, чем германия — 441 анализ в 26 публикациях. В табл. 6 приведены данные из 11 статей. Результаты, опубликованные до 2015 года, были приведены в обзоре (Прокофьев и др., 2016). Концентрации галлия во флюидах изменяются гораздо шире, чем в расплавах: от 0.02 до 320 ррт при среднем геометрическом значении 2.0 ррт (+7.80/-1.17).

Подобно германию, проводилось изучение поведения концентраций галлия с похожими по химическим свойствам элементами (свинцом, цинком, оловом, сурьмой, мышьяком), а также макрокомпонентами природных флюидов (натрием, калием, железом, хлором, кремнием и алюминим) и микрокомпонентами (рубидием, лантаном, европием и иттербием).

Из первой группы элементов установлена отчетливая положительная корреляция концентраций галлия во флюидах с концентрациями свинца, цинка, олова (рис. 8), и отсутствие корреляции с содержаниями сурьмы и мышьяка. В отличие от германия, для галлия совсем не наблюдается корреляция с концентрациями хлора (рис. 8). Из макрокомпонентов установлена слабая корреляция концентраций галлия с железом, натрием, калием и алюминием (рис. 9) и не наблюдается корреляции с кремнием. В то же время наблюдается хорошая корреляция со всеми изученными микроэлементами — рубидием, лантаном, европием и иттербием (рис. 10).

Среднее геометрическое значение концентрации германия в гидротермальных флюидах

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

17.0 ppm, а галлия 2.0 ppm, т. е. соотношение концентраций этих элементов во флюидах обратное по сравнению с расплавами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Германий в периодической таблице Д.А. Менделеева расположен ниже Si и похож на него по химическим свойствам. Он не образует собственных месторождений и извлекается в качестве сопутствующего компонента при переработке различных сфалеритсодержащих руд гидротермальных месторождений разных типов, включая колчеданно-полиметаллические и осадочные месторождения и магмато-гидротермальные полиметаллические жилы (Shanks III et al., 2017). Кроме того, германий добывают из гидротермально измененных угольных месторождений (Seredin, Finkelman, 2008). В гидротермальных флюидах Ge обычно образует гидроксидные комплексы, при этом отсутствуют доказательства образования стабильных хлоридных комплексов с германием (Pokrovski, Schott, 1998; Wood, Samson, 2006). Поведение германия в расплавах в литературе не обсуждается.

Галлий в периодической таблице Д.А. Менделеева расположен ниже В и Аl и должен вести себя подобно этим элементам. Более 80% рафинированного Ga в мире получают как побочный продукт при переработке бокситовых руд, а оставшиеся 20% извлекают из полиметаллических сфалеритсодержащих руд (Foley et al., 2017). Поведение Ga в гидротермальных флюидах недостаточно изучено. Предполагается, что главную роль в его переносе играют гидроксильные комплексы (Wood, Samson, 2006; Тарнопольская и др.,



Рис. 8. Диаграммы Ge–Pb (а), Ga–Pb (б), Ge–Zn (в), Ga–Zn (г), Ge–Sn (д), Ga–Sn (е), Ge–Cl (ж), Ga–Cl (з) для природных флюидов.

2016). Также было экспериментально установлено фракционирование галлия в гетерогенном водном флюиде с накоплением его в газовой фазе вследствие особенностей процесса гидролиза хлоридных комплексов (Bychkov et al., 2011; Nekrasov et al., 2013). Ga имеет тенденцию накап-



Рис. 9. Диаграммы Ge–Fe (а), Ga–Fe (б), Ge–Na (в), Ga–Na (г), Ge–K (д), Ga–K (е), Ge–Al (ж), Ga–Al (з) для природных флюидов.



Рис. 10. Диаграммы Ge–Rb (а), Ga–Rb (б), Ge–La (в), Ga–La (г), Ge–Eu (д), Ga–Eu (е), Ge–Yb (ж), Ga–Yb (з) для природных флюидов.



Рис. 11. Взаимная корреляция концентраций германия и галлия в природных флюидах.

ливаться в остаточном силикатном расплаве в процессах магматической дифференциации (Breiter et al., 2013; Simons et al., 2017). Возможно, это объясняет наличие высоких концентраций галлия в силикатном расплаве, на порядок превышающих концентрации германия в расплаве.

Имеющиеся данные говорят о более высоких концентрациях германия в природных гидротермальных флюидах по сравнению с галлием. Чтобы понять причины этого, мы сравнили их растворимость в слабоконцентрированных гидротермальных флюидах при разных температурах.

Нами было проведено термодинамическое моделирование растворимости оксидов Ga (Ga₂O₃) и Ge (GeO₂, аргуитит) в воде при давлении насыщенного пара H₂O ($P_{\text{нас.}}$) и 100 МПа. Данные для расчета заимствованы из работ (Pokrovski et al., 1997; Diakonov et al., 1997; Bénézeth et al., 1997 для Ga и Pokrovski, Schott, 1998 для Ge). Расчеты проводились с помощью программного комплекса HCh (Шваров, 2008), предназначенного для исследования равновесий в мультисистемах. Расчет показывает, что растворимость GeO2 определяется исключительно $Ge(OH)_4(aq)$, а в растворимость Ga_2O_3 частицы $Ga(OH)_3(aq)$ и $Ga(OH)_4^-$ вносят практически равный вклад. При этом растворимость оксидов германия в водных растворах на несколько порядков превышает растворимость оксидов галлия (рис. 12). Исходя из данных расчетов, можно заключить, что природные флюиды являются, как правило, недосышенными относительно аргутита α-GeO₂. Поэтому осаждение германия из флюидов возможно либо в виде примеси при гидротермальной кристаллизации кварца, либо на эффективном восстановительном геохимическом барьере, например, массивных сульфидных рудах или угольных залежах. в которых германий часто накапливается. Вместе с тем концентрации галлия в природных флюидах близки к насыщению в водных растворах, и для осаждения галлия достаточно простого уменьшения температуры, или, например, нарушения химического равновесия вследствие гетерогенизации флюида. Высокие концентрации галлия в магматических флюидах из включений в сапфире северо-восточной Тасмании (Zaw et al., 2006) не могут объясняться переносом галлия гидроксокомплексами, и, по-видимому, свидетельствуют о существовании другой формы нахождения галлия в водных флюидах. В частности. как отмечают авторы работы Тарнопольская и др. (2016) рудоносные растворы, которые сформировались при метаморфизме эвапоритовых отложений, характеризующихся высокой солёностью и кислотностью, могут содержать высокие концентрации хлоридных комплексов галлия (GaCl₃ и GaCl₄). Нейтрализация таких растворов может приводить к рудообразованию.



Рис. 12. Рассчитанные растворимости оксидов Ge (GeO₂ аргуитит) (а) и Ga₂O₃ (моноклинный) (б) в воде в зависимости от температуры при давлениях насыщенного пара $H_2O(P_{\text{Hac}})$ и 100 МПа.

*				
Объект, местонахождение	Минерал	п	C, ppm	Литература
	-	Германий		
Сухой Лог, Россия	Q	1	4.28	Лаверов и др., 2000
Berezovskoe, Central Urals	Q	4	0.18 - 2.80	Baksheev et al., 2001
Huanuni dep., Bolivia	Q	2	10-120	Muller et al., 2001
Kawahage, Central Japan	Q	4	29-72	Kurosawa et al., 2003a
Kawakami, Central Japan	Q	2	0.003 - 0.007	Kurosawa et al., 2003b
Bajo de la Alumbrera, Argentina	Q	3	100-930	Harris et al., 2003
Витватерсранд, Африка	Q	2	0.58 - 0.92	Сафонов, Прокофьев, 2006
Нежданинское, Саха-Якутия	Q	7	1.1-134.8	Бортников и др., 2007
Дальнегорское, Россия	Fl, Q	6	0.9-6.6	Баскина и др., 2009
Сарылах и Сентачан, Россия	Q	26	0.04 - 20.0	Бортников и др., 2010
Kofu granite, Japan	Q	49	3.0-390.0	Kurosawa et al., 2010
Промежуточное, Россия	Q	1	3.7	Волков, Прокофьев, 2011
Сентябрьское, Россия	Q	4	0.03-0.30	Николаев и др., 2013
Северо-Восток России	Fl, Q	10	0.2-61.1	Горячев и др., 2014
Darasun, Transbaykalia, Russia	Q	30	0.19-39.70	Prokofiev, Selector, 2014
Дражное, Якутия, Россия	Q	3	0.4-1.6	Аристов и др., 2015
Аркачан, Якутия, Россия	Q	5	0.02 - 12.20	Гамянин и др., 2015
Тихое, Россия	Q	6	0.15-0.83	Колова и др., 2015
Джульетта, Россия	Q	1	0.15	Прокофьев и др., 2015
Северо-Восток России	Q	5	0.02 - 1.18	Волков и др., 2016
Западная Чукотка, Россия	Q	4	0.15-0.93	Николаев и др., 2016
Tsushima, Japan	Q	89	2.0 - 249.0	Kurosawa et al., 2016
Родионовское, Россия	Q	3	0.16-3.78	Волков и др., 2017
Новоширокинское, Россия	Q	1	0.06	Прокофьев и др., 2017
Двойное, Россия	Q	3	0.02-0.15	Колова и др., 2018
Кольский полуостров, Россия	Q	3	0.68 - 1.26	Прокофьев и др., 2018а
Западная Чукотка, Россия	Q	1	5.7	Прокофьев и др., 2018б
Adycha-Taryn, NE Russia	Q	13	0.01 - 2.20	Gamyanin et al., 2018
North-East Russia	Q	14	0.10-9.40	Vikent'eva et al., 2018
Huangshan, Anhui, China	Q	4	1.0-9.0	Zhang, Audetat, 2018
Центральная Чукотка, Россия	Q	1	0.22	Прокофьев и др., 2019
USA, China, Australia, Norway	Q	85	1.0-411.0	Audetat A., Zhang, 2019
		Галлий		
Аркачан, Якутия, Россия	Q	6	0.24 - 4.08	Гамянин и др., 2015
Тихое, Россия	Q	4	0.003 - 0.23	Колова и др., 2015
Джульетта, Россия	Q	1	0.003	Прокофьев и др., 2015
Северо-Восток России	Q	1	0.01	Волков и др., 2016
Западная Чукотка, Россия	Q	1	51.7	Николаев и др., 2016
Родионовское, Россия	Q	1	0.45	Волков и др., 2017
Новоширокинское, Россия	Sph	1	0.49	Прокофьев и др., 2017
Кольский полуостров, Россия	Q	2	0.10-0.47	Прокофьев и др., 2018а
Западная Чукотка, Россия	Q	1	0.21	Прокофьев и др., 2018б
Tennessee, Kentucky, USA	Cal	4	0.08-0.21	Smith-Schmitz, Appold, 2018
USA, China, Australia, Norway	Q	37	0.1 - 7.0	Audetat A., Zhang, 2019

Таблица 6. Концентрация германия и галлия (ppm) в природных флюидах разного генезиса по данным изучения состава включений в минералах

Примечания. Минералы: *Q* – кварц, *Sph* – сфалерит, *Fl* – флюорит, *Cal* – кальцит; *n* – количество определений. Данные по концентрации галлия во флюидных включениях за 2005–2014 г.г. опубликованы ранее (Прокофьев и др., 2016).

выводы

1. Обобщены данные по концентрациям германия и галлия в природных магматических расплавах, полученные при исследованиях состава закалочных стекол вулканических пород и включений в минералах. 2. Установлено, что концентрации германия в магматических расплавах изменяются от 0.96 до 17.6 ppm (1472 определения). Среднее геометрическое значение концентрации германия в силикатных расплавах 1.56 ppm, что достаточно близко к значению кларка (1.8 ppm). Показано, что концен-

трации галлия в магматических расплавах изменяются от 0.47 до 495 ppm (8755 определений). Среднее геометрическое значение концентрации галлия в силикатных расплавах составляет 19.0 ppm, что также близко к значению кларка (18 ppm).

3. Диапазон концентраций Ge в гидротермальных флюидах изменяется от 0.01 до 930 ppm (405 определений) при среднем геометрическом значении 17.0 ppm. Концентрации галлия во флюидах изменяются от 0.02 до 320 ppm (441 определение) при среднем геометрическом значении 2.0 ppm.

4. Обсуждаются возможные причины разных концентраций германия и галлия в природных расплавах и флюидах.

Авторы благодарны А.В. Волкову и Н.Л. Миронову за конструктивную критику и ценные советы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-05-00387-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аристов В.В., Прокофьев В.Ю., Имамендинов Б.Н., Кряжев С.Г., Алексеев В.Ю., Сидоров А.А. (2015) Особенности рудообразования на золото-кварцевом месторождении Дражное (Восточная Якутия, Россия). ДАН. **464**(1), 65-70.

Баскина В.А., Прокофьев В.Ю., Лебедев В.А., Борисовский С.Е., Добровольская М.Г., Якушев А.И., Горбачева С.А. (2009) Состав рудоносных растворов и источники бора Дальнегорского скарново-боросиликатного месторождения (Приморье, Россия). *Геология рудных месторождений*. **51**(3), 203-221.

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Бахарев А.Г. (2007) Состав и происхождение флюидов в гидротермальной системе Нежданинского золоторудного месторождения (Саха-Якутия, Россия). *Геология рудных месторождений.* **49**(2), 99-145.

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Прокопьев А.В. (2010) Золото-сурьмяные месторождения Сарылах и Сентачан (Саха-Якутия): пример совмещения мезотермальных золотокварцевых и эпитермальных антимонитовых руд. *Геология рудных месторождений*. **52**(5), 381-417.

Волков А.В., Прокофьев В.Ю. (2011) Условия формирования и состав рудообразующих флюидов золото-серебряного месторождения Промежуточное (Центральная Чукотка, Россия). *Геология и геофизика* **52** (11), 1835-1850. Волков А.В., Сидоров А.А., Савва Н.Е., Прокофьев В.Ю., Колова Е.Е., Мурашов К.Ю., Земскова М.И. (2016) Особенности эпитермального рудообразования в Кедонском палеозойском вулканоплутоническом поясе Северо-Востока России, по данным геохимических исследований Аи–Ад оруденения. *Вулканология и сейсмология*. (6), 3-21.

Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Тюкова Е.Э., Сидоров В.А., Мурашов К.Ю., Сидорова Н.В., Земскова М.А. (2017) Новые данные по геологии и геохимии золото-кварцевого месторождения Родионовское (Северо-Восток России). Геология рудных месторождений. **59**(2), 93-112.

Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С. (2015) Аркачан — новый золото-висмут-сидерит-сульфидный тип месторождений в оловоносном Западно-Верхоянском районе (Якутия). Геология рудных месторождений. 57(6), 513-545.

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В. (2014) Серебро-кобальтовый тип минерализации Верхне-Сеймчанского рудного узла (Северо-Восток России). *Геология рудных месторождений*. **56**(5), 362-386.

Колова Е.Е., Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Али А.А., Сидоров А.А. (2015) Особенности рудообразующего флюида Аи-Аg-эпитермального месторождения Тихое (Северо-Восток России). ДАН. **463**(5), 566-570.

Колова Е.Е., Волков А.В., Савва Н.Е., Прокофьев В.Ю., Сидоров А.А. (2018) Особенности рудообразования на эпитермальном Au–Ag-месторождении Двойное (Западная Чукотка). ДАН. **478**(5), 561-565.

Лаверов Н.П., Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В., Юдовская М.Ю., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Матель Н.Л. (2000) Новые данные об условиях рудоотложения и составе рудообразующих флюидов золото-платинового месторождения Сухой Лог. *ДАН.* **371**(1), 88-92.

Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А., Ярмолюк В.В. (2004) Средние содержания петрогенных, летучих и редких элементов в магматических расплавах различных геодинамических обстановок. *Геохимия*. (10), 1113-1124.

Naumov V.B., Kovalenko V.I., Dorofeeva V.A., Yarmolyuk V.V. (2004) Average concentrations of major, volatile, and trace elements in magmas of various geodynamic settings. *Geochem. Int.* **42**(10), 977-987.

Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. (2009) Основные физико-химические параметры природных минералообразующих флюидов. *Геохимия*. (8), 825-851. Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. (2009) Principal physicochemical parameters of natural mineral-forming fluids. *Geochem. Int.* **47**(8), 777-802.

Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А., Гирнис А.В., Ярмолюк В.В. (2010) Средний состав магматических расплавов главных геодинамических обстановок по данным изучения расплавных включений в минералах и закалочных стекол пород. *Геохимия*. (12), 1266-1288.

Naumov V.B., Kovalenko V.I., Dorofeeva V.A., Girnis A.V., Yarmolyuk V.V. (2010) Average compositions of igneous melts from main geodynamic settings according to the investigation of melt inclusions in minerals and quenched glasses of rocks. *Geochem. Int.* **48**(12), 1185-1207. Николаев Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Аплеталин А.В., Власов Е.А., Бакшеев И.А., Калько И.А., Комарова Я.С. (2013) Золото-теллуридная минерализация Западной Чукотки: минералогия, геохимия и условия образования. *Геология рудных месторождений*. **55**(2), 114-144.

Николаев Ю.Н., Бакшеев И.А., Прокофьев В.Ю., Нагорная Е.В., Марущенко Л.И., Сидорина Ю.Н., Читалин А.Ф., Калько И.А. (2016) Аи–Ад минерализация порфирово-эпитермальных систем Баимской зоны (Западная Чукотка, Россия). Геология рудных месторождений. **58**(4), 319-345.

Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Дорофеева В.А. (2016) Концентрация галлия в природных расплавах и флюидах. *Геохимия*. (8), 718-733.

Prokof'ev V.Yu., Naumov V.B., Dorofeeva V.A. (2016) Gallium concentration in natural melts and fluids. *Geochem. Int.* **54**(8), 691-705.

Прокофьев В.Ю., Али А.А., Волков А.В., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Сидоров А.А. (2015) Геохимические осо-

бенности рудообразующего флюида эпитермального Au-Ag месторождения Джульетта (Северо-Восток России). ДАН. **460**(3), 329-333.

Прокофьев В.Ю., Калинин А.А., Лобанов К.В., Бэнкс Д.А., Боровиков А.А., Чичеров М.В. (2018а) Состав рудообразующих флюидов золотой минерализации Печенгской структуры зеленокаменного пояса Печенга-Имандра-Варзуга (Кольский полуостров, Россия). *Геология рудных месторождений*. **60**(4), 317-341.

Прокофьев В.Ю., Калько И.А., Волков А.В., Николаев Ю.Н., Кривицкая Н.Н., Сидоров А.А. (2018б) Особенности рудообразования на Алярмаутском поднятии (Западная Чукотка). *ДАН*. **479**(2), 173-178.

Прокофьев В.Ю., Киселева Г.Д., Доломанова-Тополь А.А., Кряжев С.Г., Зорина Л.Д., Краснов А.Н., Борисовский С.Е., Трубкин Н.В., Магазина Л.В. (2017) Минералогия и условия формирования Новоширокинского золото-полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье, Россия). *Геология рудных месторождений*. **59**(6), 542-575.

Прокофьев В.Ю., Волков А.В., Николаев Ю.Н., Калько И.А., Власов Е.А., Вольфсон А.А., Сидоров А.А. (2019) Условия формирования Аи-Ад эпитермальной минерализации Кайэнмываамского рудного поля, Центральная Чукотка. *Руды и металлы.* (1), 52-57.

Сафонов Ю.Г., Прокофьев В.Ю. (2006) Модель конседиментационного гидротермального образования золотоносных рифов бассейна Витватерсранд. *Геология рудных месторождений*. **48**(6), 475-511.

Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю., Шваров Ю.В. (2016) Экспериментальное исследование растворимости оксида галлия в хлоридных растворах при 300– 400°С. *Геохимия*. (7), 659-663.

Tarnopolskaia M.E., Bychkov A.Yu., Shvarov Yu.V. (2016) Experimental Study of Gallium Oxide Solubility in Chloride Solutions at 300–400°С. *Geochem. Int.* **54**(7), 640-644. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. (1988) *Континентальная кора.* М.: Мир, 384.

Шваров Ю.В. (2008) HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимическеих систем, предоставляемые Windows. *Геохимия*. **46**(8), 898-903.

Schvarov Yu.V. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical system offered by Windows. *Geochem. Int.* **46**(8), 834-839.

Allan A.S.R., Barker S.J., Millet M.A., Morgan D.J., Rooyakkers S.M., Schipper C.I., Wilson C.J.N. (2017) A cascade of magmatic events during the assembly and eruption of a super-sized magma body. *Contrib. Mineral. Petrol.* **172**, 1-34.

Audetat A., Zhang D.H. (2019) Abundances of S, Ga, Ge, Cd, In, Tl and 32 other major to trace elements in high-temperature (350–700°C) magmatic-hydrothermal fluids. *Ore Geol. Rev.* **109**, 630-642.

Baksheev I.A., Prokof'ev V.Yu., Ustinov V.I. (2001) Genesis of metasomatic rocks and mineralized veins at the Berezovskoe deposit, Central Urals: evidence from fluid inclusions and stable isotopes. *Geochem. Int.* **39** (Suppl 2), S129-S144.

Beier C., Bach W., Turner S., Niedermeier D., Woodhead J., Erzinger J., Krumm S. (2015) Origin of silicic magmas at spreading centres – an example from the South East Rift, Manus Basin. *J. Petrol.* **56**(2), 255-272.

Belza J., Goderis S., Smit J., Vanhaecke F., Baert K., Terryn H., Claeys P. (2015) High spatial resolution geochemistry and textural characteristics of "microtektite" glass spherules in proximal Cretaceous-Paleogene sections: Insights into glass alteration patterns and precursor melt lithologies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **152**, 1-38.

Bénézeth P., Diakonov I.I., Pokrovski G.S., Dandurand J.-L., Schott J., Khodakovsky I.L. (1997) Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modeling: Part 2. Solubility of α -GaOOH in acidic solutions from 150 to 250°C and hydrolysis constants of gallium(III) to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**, 1345-1357.

Benson T.R., Coble M.A., Rytuba J.J., Mahood G.A. (2017) Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposit in caldera basins. *Nature Communications*. **8**(270), 1-9.

Bolte T., Holtz F., Almeev R., Nash B. (2015) The Blacktail Creek Tuff: an analytical and experimental study of rhyolites from the Heise volcanic field, Yellowstone hotspot system. *Contrib. Mineral. Petrol.* **169**(2), 1-24.

Brandl P.A., Regelous M., Beier C., O'Neill H.St.C., Nebel O., Haase K.M. (2016) The timescales of magma evolution at mid-ocean ridges. *Lithos*. 240–243, 49-68.

Breiter K., Gerdenova N., Kanicky V., Vaculovic T. (2013). Gallium and germanium geochemistry during magmatic fractionation and post-magmatic alteration in different types of granitoids: a case study from the Bohemian Massif (Czech Republic). *Geol. Carpathica.* **64**, 171-180.

Bychkov A.Yu, Nekrasov S.Yu, Nikolaeva I.Yu, Matveeva S.S. (2011) Gallium oxide solubility in vapor and indicators of heterogeneous fluid filtration. *Mineral. Magazine*. **75**, 607-607.

Cai Y.C., Fan H.R., Santosh M., Hu F.F., Yang K.F., Liu X., Liu Y.S. (2015) Silicate melt inclusions in clinopyroxene phenocrysts from mafic dikes in the eastern North China Craton: constraints on melt evolution. *J. Asian Earth Sci.* **97**, 150-168.

Clay P.L., Busemann H., Sherlock S.C., Barry T.L., Kelley S.P., McGarvie D.W. (2015) 40 Ar/ 39 Ar ages and residual volatile contents in degassed subaerial and subglacial glassy volcanic rocks from Iceland. *Chem. Geol.* **403**, 99-110.

Chamberlain K.J., Wilson C.J.N., Wallace P.J., Millet M.A. (2015) Micro-analytical perspectives on the Bishop Tuff and its magma chamber. *J. Petrol.* **56**(3), 605-640. Chamberlain K.J., Barclay J., Preece K., Brown R.J., Davidson J.P., EIMF (2016) Origin and evolution of silicic magmas at ocean islands: Perspectives from a zoned fall deposit on Ascension Island, South Atlantic. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **327**, 349-360.

Cooper G.F., Wilson C.J.N., Millet M.A., Baker J.A. (2016) Generation and rejuvenation of a supervolcanic magmatic system: a case study from Mangakino volcanic centre, New Zealand. *J. Petrol.* **57**(6), 1135-1170.

Diakonov I.I., Pokrovski G.S., Bénézeth P., Schott J., Dandurand J.-L., Escalier J. (1997) Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modeling: Part 1. Thermodynamic properties of $Ga(OH)_4$ – to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**, 1333-1343.

Foley N.K., Jaskula B.W., Kimball B.E., Schulte R.F. (2017). Gallium. In: Schulz, K.J., DeYoung, J.H.j., Seal, R.I., Bradley, D.C. (Eds.), *Critical mineral resources of the United States. Economic and environmental geology and prospects for future supply*. USGS Professional Paper, 1802, H1-H35.

Fontijn K., Costa F., Sutawidjaja I., Newhall C.G., Herrin J.S. (2015) A 5000-year record of multiple highly exposive mafic eruptions from Gunung Agung (Bali, Indonesia): implications for eruption frequency and volcanic hazards. *Bull. Volcanol.* **77**(7), 1-15.

Gamyanin G.N., Fridovsky V.Yu., Vikent'eva O.V. (2018) Noble-metal mineralization of the Adycha-Taryn metallo-

genic zone:geochemistry of stable isotopes, fluid regime, and ore formation conditions. *Russian Geol. Geophys.* **59**(10), 1271-1287.

Garcia M.O., Weis D., Swinnard L., Ito G., Pietruszka A.J. (2015) Petrology and geochemistry of volcanic rocks from the South Kaua'i Swell volcano, Hawai'i: Implications for the lithology and composition of the Hawaiian mantle plume. *J. Petrol.* **56**(6), 1179-1197.

Golowin R., Portnyagin M., Hoernle K., Hauff F., Gurenko A., Garbe-Schonberg D., Werner R., Turner S. (2017a) Boninite-like intraplate magmas from Manihiki Plateau require ultra-depleted and enriched source components. *Nature Communications*. **8**(14322), 1-10.

Golowin R., Portnyagin M., Hoernle K., Sobolev A., Kuzmin D., Werner R. (2017b) The role and conditions of second-stage mantle melting in the generation of low-Ti tholeiites and boninites: the case of the Manihiki Plateau and the Troodos ophiolite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **172**, 1-18.

Greaney A.T., Rudnick R.L., Helz R.T., Gaschning R.M., Piccoli P.M., Ash R.D. (2017) The behavior of chalcophile elements during magmatic differentiation as observed as observed in Kilauea Iki lava lake, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **210**, 71-96.

Haase K.M., Brand P.A., Devey C.W., Hauff F., Melchert B., Garbe-Schonberg D., Kokfelt T.F., Paulick H. (2016) Compositional variation and ²²⁶Ra–²³⁰Th model ages of axial lavas from the southern Mid-Atlantic Ridge, 8°48' S. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **17**, 199-218.

Harris A.C., Kamenetsky V.S., White N.C., van Achterbergh E., Ryan C.G. (2003) Melt inclusions in veins: Linking magmas and porphyry Cu deposits. *Science*. **302**(5653), 2109-2111.

Herbrich A., Hauff F., Hoernle K., Werner R., Garbe-Schounberg D., White S. (2016) A 1.5 Ma record of plumeridge interaction at the Western Galapagos Spreading Center (91°40′-92°00′ W). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **185**, 141-159. Hertogen J., Janssens M.-J., Palme H. (1980) Trace elements in ocean ridge basalt glasses: implications for fractionations during mantle evolution and petrogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **44**, 2125-2143.

Huang S., Humayun M. (2016) Petrogenesis of high-CaO lavas from Mauna Kea, Hawaii: Constraints from trace element abundances. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **185**, 198-215.

Hutchison W., Mather T.A., Pyle D.M., Boece A.J., Gleeson M.L.M., Yirgu G., Blundy J.D., Ferguson D.J., Vye-Brown C., Millar I.L., Sims K.W.W., Finch A.A. (2018) The evolution of magma during continental rifting: New constraints from the isotopic and trace element signatures of silicic magmas from Ethiopian volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **489**, 203-218.

Jenner F.E., O'Neill H.St.C. (2012) Analysis of 60 elements in 616 ocean floor basaltic glasses. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **13**, 1-11.

Jenner F.E., Arculus R.J., Mavrogenes J.A., Dyriw N.J., Nebel O., Hauri E.H. (2012) Chalcophile element systematics in volcanic glasses from the northwestern Lau Basin. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. **13**(6), 1-26.

Jenner F.E., Hauri E.H., Bullock E.S., Konig S., Arculus R.J., Mavrogenes J.A., Mikkelson N., Goddard C. (2015) The competing effects of sulfide saturation versus degassing on the behavior of the chalcophile elements during the differentiation of hydrous melts. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **16**, 1490-1507.

Jones M.R., Wanless V.D., Soule S.A., Kurz M.D., Mittelstaedt E., Fornari D.J., Curtice J., Klein F., Le Roux V., Brodsky H., Peron S., Schwartz D.M. (2019) New constraints on mantle carbon from Mid-Atlantic Ridge popping rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **511**, 67-75.

Kamenetsky V.S., Eggins S.M. (2012) Systematics of metals, metalloids, and volatiles in MORB melts: Effects of partial melting, crystal fractionation and degassing (a case study of Macquarie Island glasses). *Chem. Geol.* 302-303, 76-86.

Kamenetsky V.S., Zelenski, Gurenko A., Portnyagin M., Ehrig K., Kamenetsky M., Churikova T., Feig S. (2017) Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt. *Chem. Geol.* **471**, 92-110.

Kemner F., Haase K.M., Beier C., Krumm S., Brandl P.A. (2015) Formation of andesite melts and Ca-rich plagioclase in the submarine Monowai volcanic system, Kermadec arc. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **16**, 4130-4162.

Kimura J.I., Nagahashi V., Satoguchi Y., Chang Q. (2015) Origin of felsic magmas in Japanese subduction zone: Geochemical characterizations of tephra from caldera-forming eruptions <5 Ma. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **16**, 2147-2174.

Kurosawa M., Sasa K., Shin K.-C., Ishii S. (2016) Trace-element compositions and Br/Cl ratios of fluid inclusions in the Tsushima granite, Japan: Significance for formation of granite-derived fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **182**, 216-239.

Kurosawa M., Shimano S., Ishii S., Shima K., Kato T. (2003a) Quantitative trace element analysis of single fluid inclusions by proton-induced X-ray emission (PIXE): Application to fluid inclusions in hydrothermal quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**(22), 4337-4352.

Kurosawa M., Shimano S., Ishii S., Shima K., Nakajima T., Kato T. (2003b) Quantitative PIXE analysis of single fluid inclusions in quartz vein: Chemical composition of hydro-thermal fluids related to granite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B.* **210**, 464-467.

Kurosawa M., Ishi S., Sasa K. (2010) Trace-element compositions of single fluid inclusions in the Kofu granite, Japan: Implications for compositions of granite-derived fluids. *Island Arc.* **19**(1), 40-59.

Larrea P., Widom E., Siebe C., Salinas S., Kuentz D. (2019) A re-interpretation of the petrogenesis of Paricutin volcano: Distinguishing crustal contamination from mantle heterogeneity. *Chem. Geol.* **504**, 66-82

Le Voyer M., Hauri E.H., Cottrell E., Kelley K.A., Salters V.J.M., Langmuir C.H., Hilton D.R., Barry P.H., Furi E. (2019) Carbon fluxes and primary magma CO_2 contents along the global mid-ocean ridge system. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **20**, 1387-1424.

Lima S.M., Haase K.M., Beier C., Regelous M., Brandl P.A., Hauff F., Krumm S. (2017) Magmatic evolution and source variations at the Nifonea Ridge (New Hebrides island arc). *J. Petrol.* **58**(3), 473-479.

Loewen M.W., Bindeman I.N. (2015) Oxygen isotope and trace element evidence for three-stage petrogenesis of the youngest episode (260-79 ka) of Yellowstone rhyolitic volcanism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **170**(4), 1-25.

Lucci F., Rossetti F., Becchio R., Theye T., Gerdes A., Opitz J., Baez W., Bardelli L., De Astis G., Viramonte J., Giordano G. (2018) Magmatic Mn-rich garnets in volcanic settings: Age and longevity of the magmatic plumbing system of the Miocene Ramadas volcanism (NW Argentina). *Lithos.* **322**, 238-249.

Marshall A.S., Macdonald R., Rogers N.W., Fitton J.G., Tindle A.G., Nejbert K., Hinton R.W. (2009) Fractionation of peralkaline silicic magmas: the Greater Olkaria Volcanic Complex, Kenya Rift Valley. *J. Petrol.* **50**(2), 323-359.

Marschall H.R., Wanless V.D., Shimizu N., Pogge von Strandmann P.A.E., Elliott T., Monteleone B.D. (2017) The boron and lithium isotopic composition of mid-ocean ridge and the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **207**, 102-138. Mercer C.N., Hofstra A.H., Todorov T.I., Roberge J., Burgisser A., Adams D.T., Cosca M. (2015) Pre-eruptive conditions of the Hideaway Park topaz rhyolite: Insights into metal source and evolution of magma parental to the Henderson porphyry molybdenum deposit, Colorado. *J. Petrol.* **56**(4), 645-679.

Muller B., Frischknecht R., Seward T.M., Heinrich C.A., Gallegos W.C. (2001) A fluid inclusion reconnaissance study of the Huanuni tin deposit (Bolivia), using LA-ICP-MS micro-analysis. *Mineral. Dep.* **36**, 680-688.

Nekrasov S.Yu., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E., Bychkov A.Yu. (2013) An experimental study of the solubility of gallium(III) oxide in HCl-bearing water vapour. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **119**, 137-148.

Ngwa C.N., Hansteen T.H., Devey C.W., Zwan van der F.M., Suh C.E. (2017) Origin and evolution of primitive melts from the Debunscha Maar, Cameroon: Consequences for mantle source heterogeneity within the Cameroon Volcanic Line. *Lithos.* **288–289**, 326-337.

Norling B., Rowe M.C., Chambefort I., Tepley III F.J., Morrow S. (2016) Volatile behavior and trace metal transport in the magmatic-geothermal system at Putauaki (Mt. Edgecumbe), New Zealand. *J. Volcan. Geotherm. Res.* **318**, 27-44.

Park S.H., Michael P.J., Kamenov G.D., Lee S.M., Hauff F., Lee K.Y. (2018) Petrogenesis of basalts along the eastern Woodlark spreading center, equatorial western Pacific. *Lithos.* 316–317, 122-136.

Peng P., Wang X.P., Lai Y., Wang C., Windley B. (2015) Large-scale liquid immiscibility and fractional crystallization in the 1780 Ma Taihang dyke swarm: Implications for genesis of the bimodal Xiong'er volcanic province. *Lithos.* 236–237, 106-122.

Pokrovski G.S., Diakonov I.I., Benezeth P., Gurevich V.M., Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Dandurand J.-L., Schott J., Khodakovsky I.L. (1997) Thermodynamic properties of gallium hydroxide oxide (α -GaOOH) at temperatures to 700 K. *Eur. J. Mineral.* **9**, 941-951.

Pokrovski G.S., Schott J. (1998) Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **62**, 1631-1642.

Prokofiev V.Yu., Selector S.L. (2014) Fluid inclusion evidence for barbotage and its role in gold deposition at the Darasun goldfield (eastern Transbaykalia, Russia). *Central European J. Geosciences.* **6**(2), 131-138.

Renzulli A., Serri G., Santi P., Mattioli M., Holm P.M. (2001) Origin of high-silica liquids at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy) inferred from crustal xenoliths. *Bull. Volcanol.* **62**, 400-419.

Ruth D.C.S., Cottrell E., Cortes J.A., Kelley K.A., Calder E.S. (2016) From passive degassing to violent Strombolian eruption: the case of the 2008 eruption of Llaima volcano, Chile. *J. Petrol.* **57**(9), 1833-1864.

Schindlbeck J.C., Kutterolf S., Freundt A., Eisele S., Wang K.L., Frische M. (2018) Miocene to Holocene marine tephrostratigraphy offshore northern Central America and southern Mexico: Pulsed activity of known volcanic complexes. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. **19**, 4143-4173. Schipper C.I., Le Voyer M., Moussallam Y., White J.D.L., Thordarson T., Kimura J.-I., Chang Q. (2016) Degassing and magma mixing during the eruption of Surtsey Volcano (Iceland, 1963–1967): the signatures of a dynamic and discrete rift propagation event. *Bull. Volcanol.* **78**(4), 1-19.

Schulz, K.J., De Young, J.H.j., Seal, R.R.II., Bradley D.C. (2017) Critical mineral resources of the United States – Economic and environmental geology and prospects for future supply. *USGS Professional Paper*. 1802, 862.

Shanks III, W.C.P., Kimball, B.E., Tolcin, A.C., Guberman, D.E. (2017). Germanium and indium. In: Schulz, K.J., DeYoung, J.H.J., Seal, R.I., C, B.D. (Eds.), *Critical mineral resources of the United States. Economic and environmental geology and prospects for future supply*. USGS Professional Paper, **1802**, 11-127.

Seredin V.V., Finkelman R.B. (2008) Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *Internat. J. Coal Geol.* **76**, 4, 253-289.

Simons, B., Andersen, J.C.O., Shail, R.K., Jenner, F.E. (2017). Fractionation of Li, Be, Ga, Nb, Ta, In, Sn, Sb, Wand Bi in the peraluminous Early Permian Variscan granites of the Cornubian Batholith: Precursor processes to magmatic-hydrothermal mineralisation. *Lithos* **278–281**, 491-512.

Smith-Schmitz S.E., Appold M.S. (2018) Prediction of ore fluid metal concentrations from solid solution concentrations in ore-stage calcite: Application to Illinois-Kentucky and Central Tennesee Mississippi Valley-type district. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **225**, 210-227.

Sushchevskaya N.M., Shishkina T.A., Portnyagin M.V., Batanova V.G., Belyatsky B.V. (2019) Long-lasing influence of the discovery plume on tholeiitic magmatism in the South Atlantica: Data on basalts recovered by Hole 513a, DSDP Leg 71. *Geochem. Int.* **57**(2), 113-133.

Swallow E.J., Wilson C.J.N., Myers M.L., Wallace P.J., Collins K.S., Smith E.G. (2018) Evacuation of multiple magma bodies and onset of caldera collapse in a supereruption, captured in glass and mineral compositions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**, 1-22.

Tuohu R.M., Wallace P.J., Loewen M.W., Swanson D.A., Kent A.J.R. (2016) Magma transport and olivine crystallization depths in Kilauea's east rift zone inferred from experimentally rehomogenized melt inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **185**, 232-250.

Vikent'eva O.V., Prokofiev V.Yu., Gamyanin G.N., Goryachev N.A., Bortnikov N.S. (2018) Intrusion-related goldbismuth deposits of North-East Russia: PTX parameters and sources of hydrothermal fluids. *Ore Geol. Rev.* **102**, 240-259.

Wood, S.A., Samson, I.M. (2006). The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geol. Rev.* 28, 57-102.

Yang S., Humayun M., Salters V.J.M. (2018) Elemental systematics in MORB glasses from the Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. **19**, 4236-4259.

Zaw K., Sutherland F.L., Dellapasqua F., Ryan C.G., Yui T.F., Mernagh T.P., Duncan D. (2006) Contrasts in gem corundum characteristics, eastern Australian basaltic fields: trace elements, fluid/melt inclusions and oxygen isotopes. *Mineral. Magazine*. **70** (6), 669-687.

Zhang D.H., Audetat A. (2018) Magmatic-hydrothermal evolution of the barren Huangshan pluton, Anhui Province, China: A melt and fluid inclusion study. *Econ. Geol.* **113**(4), 803-824.

ГЕОХИМИЯ АСФАЛЬТЕНОВ СЛАБОЗРЕЛОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

© 2021 г. Л. С. Борисова^{*a*, *}, И. Д. Тимошина^{*a*, **}

^аИнститут нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, np. Aк. Konmюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: BorisovaLS@ipgg.sbras.ru **e-mail: TimoshinaID@ipgg.sbras.ru Поступила в редакцию 20.02.2020 г. После доработки 01.06.2020 г. Принята к публикации 07.08.2020 г.

На образцах девонских горючих сланцев и бурых углей Кузбасса, а также кайнозойских бурых углей и глин Среднеамурского бассейна прослежено изменение элементного состава асфальтенов органического вещества (OB) разного генезиса от прото- до мезокатагенеза. Показано, что состав асфальтенов (протоасфальтенов) OB разного генезиса различается уже на стадии осадков: террагенные обогащены углеродом и водородом, аквагенные содержат больше кислорода (гетероэлементов). Впервые выявлено, что формирование двух эволюционных катагенетических ветвей составов асфальтенов происходит в начале протокатагенеза. В процессе диагенеза (барьер осадок – протокатагенез) аквагенное и террагенное OB подвергаются преобразованиям разного типа: для аквагенно- го это главным образом резкая карбонизация и параллельная гидрогенизация, в террагенном при сохранении уровня концентраций углерода происходит перераспределение концентраций кислорода и водорода, связанная с резкой потерей последнего. Дальнейшее изменение состава асфальтенов происходит в мезокатагенезе уже в пределах этих ветвей вплоть до апокатагенеза, где эволюционные линии опять сходятся.

Ключевые слова: бурые угли, горючие сланцы, асфальтены, элементный состав **DOI:** 10.31857/S0016752521030031

введение

Для воссоздания полной картины эволюционных преобразований состава и структуры асфальтенов необходимо провести изучение их от зарождения в диагенезе до разрушения в условиях высокого катагенезе.

Ранее в работе Л.С. Борисовой (2017) состав и структура асфальтенов на диагенетической стадии изучены на примере торфов из месторождений Новосибирской и Томской областей и сапропелей озер Кулундинской солеродной зоны. Первоначальная структура асфальтенов представлена протоасфальтенами по терминологии Л.С. Борисовой (2017) — геосополимерами, являющимися продуктом биохимической и химической деструкции живого вещества с сингенетичной осалконакоплению полимеризацией. Для образования асфальтенов как гумусового, так и сапропелевого органического вещества (OB) характерны полимерконденсационные превращения: энергичное восстановление остатков организмов в сочетании с процессами диссоциации приводит к битуминизации OB (Borisova, 2019; Веселовский, 1951).

В результате катагенетических преобразований протоасфальтены превращаются в асфальтены. Как было показано Л.С. Борисовой (2004), на этапах среднего мезокатагенеза $(MK_1^2 - MK_3^1)$ независимо от типа ОВ формируются более конденсированные и более ароматичные по структуре асфальтены – идет устойчивая карбонизация асфальтенов: в них увеличивается концентрация углерода и уменьшается водорода и особенно гетероатомов. Фактически в ходе катагенеза состав асфальтенов рассеянного ОВ претерпевает направленные изменения, подобные тем, которые установлены для дебитуминизированного ОВ соответствующей генетической группы (Конторович, Борисова, 1994). Детальные исследования химического состава и структуры асфальтенов из битумоидов в зоне катагенеза позволили наметить эволюционную линию преобразования их состава в зависимости от глубины погружения осадка (Борисова, 2004; Borisova, 2019).

В апокатагенезе (при высоких температурах и давлениях) при изучении органического вещества мезозойских отложений Тюменской сверх-

№ пробы	Скважина	Глубина, м	Возраст	Свита	Порода	Количество образцов, объединенных в пробу для элементного анализа
		Ушумун	нское место	рождение (Среднеа	мурский бассейн)	
1	1138	96.6-123.8	\mathbf{N}_1^1	Ушумунская	Глины	3
2	*	132.1-134.5	$-P_{3}^{2}$	Бирофельдская	»	2
3	1180	102.5-102.7	$-\mathbf{P}_{3}^{2}$	Чернореченская	Бурый уголь	1
4	»	112-118	»	*	Глины	4
5	»	164.70-164.75	$-\mathbf{P}_3^1$	»	Бурый уголь	1
6	»	164.75-164.80	»	»	Глина	1
I		·	Барзасск	ое месторождение (Н	Кузбасс)	<u>1</u>
7	Обн	ажение	D_2	Барзасская	Бурые угли	2
8		»	»	»	»	3
I			Дмитриевс	кое месторождение	(Кузбасс)	!
9	Обн	ажение	D_2	Дмитриевско- перебойская	Горючие Сланцы	24 (автохтонные битумоиды)
10		»	*	»	»	3 (аллохтонные и сме- шанные битумоиды)

Таблица 1. Пробы пород, в которых изучены асфальтены

глубокой скважины (СГ-6) Л.С. Борисовой (2008) была выявлена деструкция асфальтенов, выражающаяся с одной стороны в полимеризации и конденсации их молекул и переходе в нерастворимую форму (кероген), а с другой – в структурном перераспределении более лёгкой их части внутри смол и углеводородов (УВ). Фактически для асфальтенов было выявлено три стадии эволюции (Borisova, 2019): раннедиагенетические асфальтены, мезокатагенетические. позднекатагенетические. Оставался не выясненным вопрос особенностей состава асфальтенов ОВ ранних стадий катагенеза (протокатагенеза). С этой целью в настоящей работе были изучены асфальтены слабозрелых углей и горючих сланцев, материал частично доложен на Всесоюзной конференции "Геохимия нефти и газа, нефтематеринских пород, угля и горючих сланцев" в Сыктывкаре (Борисова, Тимошина, 2019).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Для исследования использованы отобранные сотрудниками ИНГГ СО РАН А.Н. Фоминым и В.И. Москвиным образцы среднедевонских бурых углей Барзасского месторождения, горючих сланцев Дмитриевского месторождения Кузбасса и предоставленные В.В. Крапивенцевой в ИНГГ СО РАН для геохимического анализа образцы бурых углей (верхний палеоген) и глин (верхний палеоген и неоген) Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна. В лаборатории органической геохимии ИНГГ СО РАН в образцах определены концентрации ОВ (C_{opr}), проведены пиролитические исследования, изотопный анализ органического углерода, проэкстрагирован хлороформом битумоид. Из битумоида по схеме, принятой в ИНГГ СО РАН (Современные методы, 1973), с использованием петролейного эфира выделены асфальтены, затем из-за малых навесок вещества для дальнейшего изучения было проведено объединение ряда проб (табл. 1) и в сформированной коллекции определен элементный состав асфальтенов. Элементный состав асфальтенов и смол (С, Н, S и N) определен микрометодом скоростного сжигания в быстром токе кислорода из одной навески на элементном анализаторе ЕА 1110.

Сопоставление концентраций OB, его пиролитических и изотопных характеристик с элементным составом асфальтенов битумоида, сравнение элементных соотношений в породах разного возраста, генезиса и катагенеза позволило уточнить эволюцию OB в пределах ранних стадий катагенеза.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИЗУЧЕННОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разнообразные аспекты бурых углей Барзасского месторождения и горючих сланцев Дмитриевского месторождения Кузбасса исследовались многими учеными (Залесский, 1931; Ергольская, 1936; Тыжнов, 1938; Ларищев, 1947, 1948; Геологическое строение..., 1959; Геология месторождений угля..., 1967; Фомин, 1990; Каширцев и др., 2010; Меленевский и др., 2011; Грицко и др., 2011 и др.).

Тонкие пластины известково-доломито-глинисто-кремнистых горючих сланцев дмитриевско-перебойской свиты Дмитриевского месторождения загораются от спички (Геология месторождений угля..., 1967), изобилуют сине-зелеными водорослями родов *Gloeocapsites G. Rusanovii Lar.*, *G. Rubra Lar.* и *Microcystites sp.* и соответствуют сапроколлитам, в студнеобразном цементе которых преобладают цианобактерии, которые, вероятно, являлись основным населением лагунного водоема (Ларищев, 1947, 1948).

Бурые угли барзасской свиты Барзасского месторождения содержат остатки высших растений плачновых Barsassia ornate Zal. и отнесенных к высшим наземным растениям (псилофитам) Orestovia и Petzia (Залесский, 1931), благодаря которым барзасские угли отнесены к кутикуловым липтобиолитам (Ергольская, 1936). Барзасские угли исследованы весьма детально с точки зрения химико-технологического анализа, элементарного анализа и разгонки по Фишеру: влажность, зольность, выход летучих веществ, элементарный состав, выход, состав и свойства первичной смолы, полукокс, удельный вес угля, самовозгораемость, данные по обогащению и экстрагированию, технология переработки, а также привел распространение и запасы углей по участкам (Тыжнов, 1938). А.Н. Фомин (1990) исследовал кутиноподобное вещество (стебель) барзасских углей в шлифах, элементный состав керогена (C = 82%, H = 9.2%) и изотопный состав углерода OB ($\delta^{13}C = -21.4\%$), и отнес OB к классу гумитосапропелитов (Фомин, 1990). Биогеохимическое исследование образца барзассита показало, что ОВ слабозрелое и представляет собой смесь из террагенного и аквагенного источника, формирование девонских липтобиолитовых углей проходило в прибрежно-морских условиях, и источником молекул-биомаркеров были липиды морских и континентальных биот, в частности смолы ранних хвойных растений (Каширцев и др., 2010). В статье В.Н. Меленевского и др. (2011) изучен аквапиролизом и флеш-пиролизом незрелый образец барзассита, отмечено, что высокий HI (660 мг УВ/г С_{орг}), близость концентраций стеранов С₂₇₋₂₉ в аквапиролизе являются признаками аквагенного ОВ. однако максимум в *н*-алканах смещен в высокомолекулярную область.

Пиролитические и изотопные данные по коллекции углей и сланцев Кузбасса ранее обсуждались (Kontorovich et al., 2017). ОВ среднедевонских дмитриевских горючих сланцев и барзасских липтобиолитовых углей по результатам пиролиза относятся к аквагенному керогену I и II типов, преобразовано в пределах протокатагенеза и раннего мезокатагенеза. Изотопный состав углерода дмитриевских сланцев соответствует керогенам I и II типов. В барзасских углях несоответствие изотопного состава органического углерода (высокие δ^{13} С, свойственные керогену типа III) пиролитическим характеристикам (высокие HI, свойственные керогенам II и I типа) объясняется, вероятно, специфичностью исходной биоты – древнейших высших растений в истории Земли.

Геохимическое изучение угленосных отложений Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна проведено в ИНГГ СО РАН впервые, и ранее частично опубликовано (Krapiventseva et al., 2017; Тимошина, 2019; Тимошина, Фомин, 2020). Незрелое (углепетрография, пиролиз, отсутствие или следовые количества стеранов и терпанов) преимущественно террагенное (изотопный состав углерода, распределение н-алканов, наличие биомаркеров высших наземных растений – каурана, биерана, филлокладана, ретена) ОВ изученных толщ Ушумунского месторождения обладает одновременно и характеристиками аквагенного керогена - наличие длинноцепочечных алкилнафталинов (биомаркеров озерных водорослей Botrvococcus Braunii) и в половине образцов характерный для аквагенного керогена высокий водородный индекс НІ, в части образцов высокие концентрации фитана и необычные максимумы в составе ациклических изопреноидов (на *i*-C₂₁ и *i*-C₂₂), возможно, из-за значительного вклада организмов домена археа в исходное живое вещество. Не исключено, особенности в характеристиках (террагенность по изотопному анализу, распределению н-алканов во всех образцах и по наличию биомаркеров высших наземных растений и аквагенность по пиролитическим данным, по ароматическим параметрам и ациклическим изопреноидам в большей части образцов) связаны с возрастной спецификой кайнозойского органического вещества и с его катагенетической незрелостью при довольно высоких концентрациях, а также с неоднократными сменами режима осадконакопления изученных толщ Ушумунского месторождения с озерного до торфяно-болотного и обратно.

Изучение асфальтенов ранее ни в девонском ОВ Дмитриевского и Барзасского месторождений Кузбасса, ни в кайнозойском ОВ Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна не проводилось.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изученные образцы ОВ палеогена и неогена Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна, взятые из скважин с небольших глубин (95-660 м), находятся на стадии протокатагенеза

БОРИСОВА, ТИМОШИНА

№ пробы	С _{орг} , % на породу	S1, мгУВ/г породы	S2, мгУВ/г породы	НІ, мг УВ / гС _{орг}	$T_{\rm max}$, °C	δ ¹³ C _{opΓ} , ‰
		Ушумунское мест	орождение (Средн	еамурский бассейн	н)	
1	$\frac{11.7-23.0}{17.3(3)}$	$\frac{1.4-2.8}{2.1(3)}$	$\frac{21.8-51.0}{33.9(3)}$	$\frac{198-298}{242(3)}$	$\frac{373-416}{399(3)}$	$\frac{-25.124.0}{-24.7(3)}$
2	$\frac{5.1-6.5}{5.8(2)}$	$\frac{0.2-0.2}{0.2(2)}$	$\frac{3.7-5.8}{4.7(2)}$	$\frac{75-97}{86(2)}$	$\frac{408-431}{420(2)}$	$\frac{-25.425.3}{-25.4(2)}$
3	56.1	4.7	116	279	401	-24.4
1	2.8-13.5	0.1–1.3	2.7-32.9	87–259	417-428	-26.325.0
4	8.0(4)	$\overline{0.7(4)}$	15.9(4)	$\overline{168(4)}$	424(4)	-25.7(4)
5	51.9	3.8	77.3	181	404	-24.7
6	7.6	1.2	19.5	248	423	-25.8
		Барзасск	кое месторождение	(Кузбасс)		•
7	58.6-63.7	2.5-3.4	244–327	416–514	441-446	-19.419.3
/	61.2(2)	2.9(2)	286(2)	465(2)	443(2)	-19.4(2)
0	17.2-64.4	0.2–1.9	43–281	252-436	440-445	-20.519.3
0	43.3(3)	$\overline{1.2(3)}$	$\overline{174(3)}$	367(3)	442(3)	-19.8(3)
		Дмитриев	ское месторождени	ие (Кузбасс)		ļ
0	7.2–14.4	0.5–2.5	54.7-110.3	664-863	443-447	-34.932.0
)	$\overline{10.7(24)}$	1.7(24)	83.1(24)	776(24)	445(24)	-33.5(24)
10	$\frac{1.4-5.4}{3.6(3)}$	$\frac{0.1-1.3}{0.6(3)}$	$\frac{7.7-33.6}{23.8(3)}$	$\frac{570-761}{652(3)}$	$\frac{444-448}{446(3)}$	$\frac{-34.133.5}{-33.8(3)}$

Таблица 2. Концентрация, пиролиз и изотопный состав органического углерода в образцах пород, в которых изучены асфальтены (в числителе — разброс значений, в знаменателе — среднее значение, в скобках — количество объединенных образцов)

 $(T_{\text{max}} \le 431^{\circ}\text{C}, \text{R}_{vt}^{\circ}$ в пределах 0.41−0.43%) (табл. 2, рис. 1) (Кгаріченtseva et al., 2017; Тимошина, 2019; Тимошина, Фомин, 2020). Генетически ОВ представлено в основном керогеном типа III (наземная растительность), о чем свидетельствуют $\delta^{13}\text{C}_{opr} > -27\%$, HI<160 мгУВ/гС_{орг} (табл. 2, рис. 1, 2), и состав УВ-биомаркеров (Тимошина, 2019; Тимошина, Фомин, 2020). Вместе с тем в ряде образцов ОВ представлено смесью керогенов типа III (наземная растительность) и I (озерный сапропель), что проявляется в повышении HI (табл. 2, рис. 1) и обнаружении УВ-биомаркеров озерных водорослей (Кгаріventseva et al., 2017; Тимошина, 2019; Тимошина, Фомин, 2020).

Битумоиды бурых углей близки по концентрации (b_{xn} около 2%) и групповому составу — 6 и 8% насыщенных УВ, 5 и 4% ароматических, 70 и 66 смол, 19 и 21% асфальтенов (табл. 3, рис. 3). Четыре пробы глин этого месторождения содержат от 6 до 17% С_{орг} (наиболее богата неогеновая глина). Две пробы глин на разных уровнях разреза, имеющие высокий НІ (248 и 242 мгУВ/ гС_{орг}), содержат больше битумоида, меньше УВ (как насыщенных, так и ароматических), больше асфальтенов.

Наибольшие количества асфальтенов обнаружены в обогащенных как Сорг (56.1 и 51.9% на породу), так и битумоидами (2.3 и 1.55% на породу) углях - 18.9 и 21.5% (табл. 2, 3, рис. 3). По элементному составу асфальтены (табл. 4) ОВ палеогена и неогена Ушумунского месторождения мало отличаются от исследованных ранее асфальтенов торфов и сапропелей (Борисова, 2017): на диаграмме Ван-Кревелена (рис. 4) они располагаются в области керогена типа I, источником образования которого являются водорослевые и микробиальные липиды (Ван-Кревелен, Шуер, 1960). Если сравнивать асфальтены изученных глин Ушумунского месторождения (С_{орг} 6–17%) террагенных по $\delta^{13}C_{opr}$ (-25‰) и незрелых по T_{max} (399-424°С) и асфальтены бурых углей из этого же месторождения ($C_{opr} = 52 \text{ и } 56\%$; $T_{max} = 403^{\circ}\text{C}$; HI = 279 мгУВ/г C_{opr}) по элементному составу, то последние в основном беднее водородом (10-11 против 11–13%) и имеют более ароматический характер: атомное отношение Н/С асфальтенов уг-



Рис. 1. Соотношение водородного индекса (HI) и температуры максимального выхода углеводородов (T_{max}) при разрушении керогена в процессе пиролиза органического вещества (Среднеамурский бассейн, Ушумунской свиты ((\mathbf{P}_1^1)) скв. 1138, 2 – глины бирофельдской свиты (\mathbf{P}_3^2) в скв. 1138, 3 – глины и 4 – бурые угли чернореченской свиты (\mathbf{P}_3^{1-2}) скв. 1180; Кузнецкий бассейн: 5 – бурые угли барзасской свиты (\mathbf{D}_2) Барзасского месторождения; 6 – горючие сланцы дмитриевско-перебойской свиты ((\mathbf{D}_2)) Дмитриевского месторождения; ифры в кружках соответствуют номерам проб в таблицах).

лей составляет 1.68, в то время как у образцов глин этот параметр варьирует от 1.66 до 2.03. Эти данные согласуются с тем, что угли обязаны в основном вкладу террагенного керогена типа III (Тимошина, Фомин, 2020).

Бурые угли (D_2) Барзасского месторождения представлены двумя объединенными пробами разных локализаций (табл. 1). Одна из этих объединенных проб более обогащена C_{opr} (в среднем 61.2 и 43.3%) и соответственно имеет более высокий HI (в среднем 465 и 367 мгУВ/г C_{opr}). В обеих пробах HI очень высок и попадает на рис. 1 в область керогенов типа II (аквагенный морской кероген) и даже граничную область типов II и I (аквагенный озерный кероген). При этом образцы

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021



Рис. 2. Изотопный состав органического углерода (условные обозначения см. рис. 1).

обеих объединенных проб имеют высокие, наиболее высокие в изученной коллекции значения $\delta^{13}C_{opr}$ (-20.5...-19.3‰) (рис. 2), отвечающие террагенному керогену (тип III). Вероятно, такой набор $\delta^{13}C_{opr}$ -НІ связан со спецификой исходной биоты времени выхода растений на сушу (Kontorovich et al., 2017). Близость обеих проб по T_{max} (в среднем 442°C) и $\delta^{13}C_{opr}$ (табл. 2) указывает на одинаковый генезис и катагенез. Катагенез OB по T_{max} соответствует началу мезокатагенеза (рис. 1),

однако по витриниту (R^o_{vt} составляет 0.48–0.49%) отвечает протокатагенезу (Kontorovich et al., 2017). Битумоиды содержат 7.7 и 13.5 насыщенных УВ, 2.0 и 2.7 ароматических УВ. Эти битумоиды отличаются наибольшими для всей изученной коллекции концентрациями смол – 85.1 и 80.6% на битумоид. Несмотря на обогащенность образцов Сорг и битумоидом, они содержат невысокие концентрации асфальтенов (2.1-6.4%); более обогащенная Сорг и битумоидом проба соответственно содержит несколько больше асфальтенов (табл. 3, рис. 3). Изученные асфальтены на диаграмме Ван-Кревелена располагаются в области керогена типа II (рис. 4) рядом с показанными для сравнения асфальтенами баженовской свиты (Борисова, 2004; Борисова, Тимошина, 2019), но в отличие от последних по содержанию водорода (7.4-7.8%) тяготеют к нижней границе области керогена типа II (Борисова, 2004). Асфальтены более обогащенной С_{орг} и битумоидом пробы соответственно содержат больше водорода и меньше кислорода (табл. 2, 4).



Рис. 3. Групповой состав битумоидов (условные обозначения см. рис. 1).

			Г	упповой состав, в %	на битумоид	
№ пробы	b _{хл} , % на породу	β, %	углево	одороды	CMOTH	
			насыщенные	ароматические	Смолы	асфальтены
	Ушу	мунское ме	есторождение (Сре	днеамурский бассей	н)	
1	0.58-0.71	2.0-3.5	7.7–10.2	3.0-6.3	70.0–79.8	9.5-15.6
1	0.65(3)	2.8(3)	8.7(3)	4.5(3)	75.1(3)	11.7(3)
2	0.06-0.09	0.8-0.9	10.7-13.4	4.6-7.5	68.6–76.7	8.0-10.6
2	0.07(2)	0.8(2)	12.0(2)	$\overline{6.0(2)}$	72.7(2)	9.3(2)
3	2.3	2.8	8.1	4.4	66	21.5
Δ	0.06-0.31	1.3-2.1	4.1-14.0	1.1-11.9	74.2-80.4	4.5-11.6
7	0.19(4)	1.6(4)	9.6(4)	6.1(4)	77.8(4)	6.5(4)
5	1.55	2.1	5.9	4.9	70.3	18.9
6	0.54	4.9	3.5	4.2	76.8	15.5
		Барза	сское месторожден	ние (Кузбасс)		
7	1.08-1.09	1.2-1.3	6.9-8.5	1.8-2.2	84.5-85.7	3.9-6.4
	1.09(2)	1.2(2)	7.7(2)	2.0(2)	85.1(2)	5.2(2)
8	0.10-0.99	0.4-1.1	10.5-16.2	2.1-3.1	77.9-83.0	2.1-3.8
0	0.57(3)	0.8(3)	13.5(3)	2.7(3)	80.6(3)	3.1(3)
		Дмитри	евское месторожд	ение (Кузбасс)		
9	0.03-0.50	0.2-3.7	14.4-40.2	1.8-6.7	56.7-80.2	0.2-3.1
,	0.32(24)	2.2(24)	23.7(24)	3.4(24)	71.2(24)	1.7(24)
10	0.23-0.65	6.4-12.7	14.9-21.3	6.1–9.5	64.8-70.7	4.7-9.2
10	0.45(3)	10.5(3)	17.1(3)	8.3(3)	67.3(3)	7.3(3)

Таблица 3. Концентрация и групповой состав битумоидов в образцах пород, в которых изучены асфальтены (в числителе – разброс значений, в знаменателе – среднее значение, в скобках – количество объединенных образцов)

№ пробы	C%	Н%	N%	S%	O%	cO	H/C _{at.}	O/C _{at.}
		Ушумунс	кое месторо	кдение (Сред	цнеамурский	і бассейн)		
1	74.0	11.0	0.4	0.0	14.7	-0.37	1.8	0.15
2	77.0	12.7	0.3	0.0	10.0	-0.45	2.0	0.10
3	78.1	11.0	0.6	0.0	10.3	-0.37	1.7	0.10
4	77.5	12.3	0.4	0.0	9.9	-0.43	1.9	0.10
5	75.8	10.6	0.8	0.0	12.7	-0.36	1.7	0.13
6	78.7	10.9	0.7	0.0	9.8	-0.37	1.7	0.09
		Барзас	ское местор	ождение (Ку	збасс)	1		
7	76.0	7.8	0.5	1.9	13.9	-0.24	1.2	0.14
8	74.5	7.4	0.8	1.9	15.5	-0.22	1.2	0.16
		Д	митриевское	е месторожде	ние (Кузбас	c)		
9	75.0	9.2	1.3	0.0	14.5	-0.30	1.5	0.15
10	82.5	9.6	1.7	0.0	6.2	-0.32	1.4	0.06

Таблица 4. Элементный состав асфальтенов и коэффициент сО = (O/8-H)/(C/3) (Веселовский, 1951)

Горючие сланцы (D₂) Дмитриевского месторождения являются самыми древними в изученной коллекции. Они представлены двумя объединенными пробами, одна из них состоит из более обогащенных С_{орг} (7.2-14.4%, в среднем 10.7%) образцов, содержащих автохтонные битумоиды, другая – из менее обогащенных (1.4–5.4%, в среднем 3.6%), содержащих аллохтонные битумоиды (табл. 2, 3). В районе нет других обогащенных ОВ толщ, скорее всего аллохтонный битумоид является паравтохтонным, мигрировавшим в пределах свиты из более погруженных локализаций. В обеих пробах фиксируется высокий водородный индекс НІ (776 и 652 мгУВ/гС_{орг}), несколько сниженный в содержащей аллохтонный битумоид. Обе пробы имеют почти одинаковые $T_{\rm max}$ (в среднем 445°С) и $\delta^{13}C_{opr}$ (в среднем -33‰) (табл. 2, рис. 1, 2), что указывает на одинаковый генезис (озерный кероген) и катагенез. Эти образцы выделяются из всей коллекции наибольшей обогащенностью изотопом ¹²С (рис. 2). В целом по вит-

писнноствю изотопом С (рис. 2). В целом по витриниту (\mathbb{R}_{vt}° изменяется в пределах 0.46—0.60%) (Kontorovich et al., 2017) ОВ относится к градациям ПК—МК₁. Объединенная проба из образцов, содержащих аллохтонный (паравтохтонный) битумоид, попадает на рис. 1 в начало мезокатагенеза, а половина образцов из вмещающего автохтонный битумоид объединения на том же графике находится в области протокатагенеза. Групповой состав битумоидов можно представить в виде схемы "насыщенные УВ : ароматические УВ : сумма УВ : смолы : асфальтены" — для автохтонных это 23.7 : 3.4 : 27.1 : 71.2 : 1.7 в % на битумоид, для аллохтонных (или паравтохтонных)

17.1: 8.3: 25.4: 67.3: 7.3. Судя по групповому со-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

ставу, битумоиды пробы с высоким битумоидным коэффициентом перемещены недалеко и являются паравтохтонными, представляющими вмещающую толщу. Автохтонные битумоиды содержат наименьшее для всей коллекции количество асфальтенов (0.2–3.1%, в среднем 1.7%) (табл. 3, рис. 3). В аллохтонных (паравтохтонных) битумоидах асфальтенов больше – до 9.2%, в среднем 7.3%. Изученные асфальтены этих сланцев по данным элементного анализа (в среднем $H = 9.4\%; C = 79\%; H/C_{at} = 1.44)$ на диаграмме Ван-Кревелена (рис. 4) располагаются в граничной области керогенов типа I и II), причем аллохтонный (паравтохтонный) образец имеет облик продукта керогена, более обогащенного типом I, и более катагенетически преобразованного.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На стадии диагенеза состав протоасфальтенов тесно связан с типом исходного ОВ, составом осадка, глубиной и окислительно-восстановительными обстановками формирования осадочных пород. Например, озерные осадки (Борисова, 2017) образуют две группы: в больших соленых бессточных озерах состав асфальтенов близок составу асфальтенов океанических и морских осадков (Чернова, Шишенина, 1979), в солоноватых и пресных озерах - составу торфов (Борисова, 2017), которые обогащены водородом и по H/C_{at} на диаграмме Ван-Кревелена "попадают" в область керогена типа I и выше (рис. 4). По данным элементного состава в области протоасфальтенов торфов и сапропелей находятся асфальтены из кайнозойских образцов Ушумунского месторож-

дения (стадия ПК, $T_{\text{max}} \leq 431^{\circ}$ С, R_{vt}° в пределах



Рис. 4. Диаграмма Ван-Кревелена по асфальтенам (I, II, III - типы керогенов озерный, морской и континентальный соответственно; II¹, III¹ – типы асфальтенов морской и континентальный по Л.С. Борисовой (2004); Среднеамурский бассейн, Ушумунское буроугольное месторождение: 1 – глины ушумунской свиты (N_1^1) скв. 1138, 2 – глины бирофельдской свиты $\left(\frac{1}{2}\right)$ в скв. 1138, 3 – глины и 4 – бурые угли чернореченской свиты (\mathbf{P}_3^{1-2}) скв. 1180; Кузнецкий бассейн: 5 – бурые угли барзасской свиты (D₂) Барзасского месторождения, 6 – горючие сланцы дмитриевскоперебойской свиты (D₂) Дмитриевского месторождения; Западная Сибирь: 7 – торфы, 8 – сапропели; осадки по данным данным Т.Г. Черновой и Е.П. Шишениной (1979): 9 - черноморские, 10 - океанические; юрское органическое вещество Западной Сибири: 11-террагенное, 12-аквагенное; цифры в кружках соответствуют номерам проб в таблицах.

0.41–0.43%). Их низкой зрелости соответствует набор УВ-биомаркеров, описанный выше. Наиболее обогащены водородом асфальтены из образцов низкоуглеродистых бирофельдских глин, наименее — асфальтены углей (содержат наибольшую долю террагенного ОВ) и глины из нижней части разреза, последние, возможно, за счет катагенеза, возможно, из-за близости пласта углей, который они подстилают (табл. 1). Следующий, менее обогащенный водородом уровень на

рис. 4 представляют асфальтены девонских горючих сланцев Дмитриевского месторождения. Они, если иметь в виду тенденцию катагенетических преобразований, находятся на границе керогенов типа I и II, причем асфальтены аллохтонного (паравтохтонного) битумоида "выглядят" более катагенетически преобразованными, вероятно, мигрировали из более погруженных участков горючих сланцев. Асфальтены автохтонного битумоида (№ 9 в таблицах и на рисунках) находятся на рис. 4 между протоасфальтенами океанических осадков и больших соленых озер и асфальтенами $(тип II^1)$ аквагенного ископаемого OB (баженовской свиты). Протоасфальтены для дмитриевских сланцев, вероятно, были подобны показанным на рис. 4 образцам океанических осадков, и на рисунке проиллюстрирован весь путь асфальтенов морского ОВ от уровня осадков до уровня мезокатагенеза. На третьем уровне (более низких концентраций водорода) находятся асфальтены девонских бурых углей Барзасского месторождения. Это уровень асфальтенов баженовской свиты (тип II¹) по H/C_{ат.} (Борисова, 2016; Конторович и др., 2019), при этом асфальтены девонских бурых углей находятся на линии направленности катагенеза в сторону зоны асфальтенов террагенного ископаемого ОВ (тип III¹). Вместе с тем состав асфальтенов барзасских углей, сформированных в прибрежно-морских условиях и имеющих черты как морских и континентальных биот (Каширцев и др., 2010), может быть результатом синтеза протоасфальтенов из всех источников, показанных на рис. 4 – торфов, озерных и морских сапропелей. Девонские бурые угли менее катагенетически преобразованы, чем дмитриевские сланцы, но содержат меньше водорода в силу генезиса и/или значительных потерь в диагенезе.

Разница в преобразованности внутри $\Pi K - R_{vt}^{o}$ в пределах 0.41–0.43% для ушумунских бурых углей и R_{vt}^{o} в пределах 0.48–0.49% для барзасских бурых

и К_{vt} в пределах 0.48–0.49% для оарзасских оурых углей – очевидно отражается именно в заметной потере водорода асфальтенами последних.

Наглядно картину трансформации состава асфальтенов на различных этапах их эволюции позволяет наблюдать созданная еще в 1951 г. В.С. Веселовским (1951) модель образования важнейших групп горючих ископаемых в координатах С-сО (рис. 5). Выделенная В.С. Веселовским область "Керогены" на схеме близка области значений элементного состава аквагенных разностей керогенов, полученной в результате наших исследований (Borisova, 2019). Л.С. Борисова предложила усовершенствовать эту модель – проведенная на основании выполненных исследований пунктирная линия охватывает области керогенов обеих генетических форм ОВ. При этом асфальтены ОВ на этапах среднего мезокатагенеза ($MK_1^2 - MK_3^1$)



Рис. 5. Генетические ряды молекулярной ассоциации по асфальтенам в координатах С-сО по В.С. Веселовскому (1951) с изменениями, условные обозначения на рис. 4.

различной генетической природы также четко разделяются на две области и соответствуют сингенетичным керогенам (Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2016). Протоасфальтены торфов, сапропелей озер, осадков морей и океанов по параметрам С-сО заняли область, предшествующую названной В.С. Веселовским области керогенов (Борисова, 2019). Изученные нами асфальтены ОВ образцов глин (3 из 4 проб) палеогена и неогена Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна, незрелых по данным пиролиза и террагенных по $\delta^{13}C_{opr}$, находящихся на стадии протокатагенеза, на диаграмме С-сО "попали" в область асфальтенов современных осадков (рис. 5). Асфальтены из ОВ двух образцов бурых углей из этих же толщ с разных уровней разреза и из образца глины, подстилающей нижний пласт угля, попадают не в область осадков, а в область малопреобразованных керогенов, возможно, более высокая доля террагенного компонента способствует более быстрому развитию катагенетических преобразований и потере водорода. В более обогащенной Соог и расположенной выше по разрезу (вероятно, менее катагенетически преобразованной) пробе угля больше насыщенных, меньше

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

ароматических УВ, меньше смол, больше асфальтенов, охарактеризованных более низким сО (табл. 5, рис. 5).

Содержащая автохтонный битумоид проба де-

вонских горючих сланцев (градация MK¹) Дмитриевского месторождения на схеме В.С. Веселовского располагается в области малопреобразованных керогенов примерно в начальной точке катагенетической эволюции аквагенных асфальтенов (рис. 5). Источником ее асфальтенов могли быть протоасфальтены ОВ, подобного содержащемуся в осадках больших соленых озер и океанических осадков. Протоасфальтены этих осадков в процессе диагенеза обогащались углеродом и водородом. Асфальтены девонских бурых углей (градация ПК) Барзасского месторождения расположились на рис. 5 в области малопреобразованного ОВ, тяготеющей к преобразованным в пределах мезокатагенеза асфальтенам террагенного типа, они находятся в начальной точке катагенетической эволюции террагенных асфальтенов. Возможные источники барзасских асфальтенов компоненты разного генезиса, вероятно, преобразовывались в диагенезе по разной схеме - чисто аквагенные компоненты главным образом обогащались углеродом (соотношение водорода и кислорода тоже менялось, концентрации водорода увеличивались, поэтому коэффициент сО оставался на прежнем уровне), в террагенных же при сохранении концентраций углерода происходила потеря водорода. Асфальтены барзасских бурых углей, имеющие такую же преобразованность как у дмитриевских горючих сланцев по данным пиролиза (табл. 2) и не отличающиеся по концентрации углерода (если сравнивать только автохтонные битумоиды), заметно отличаются по коэффициенту сО, видимо в связи с резкой потерей водорода в диагенезе своими террагенными компонентами.

На более высоких стадиях катагенеза ($MK_1^2 - MK_3$) в асфальтенах из битумоидов различной генетической природы растет содержание углерода при одновременном снижении концентрации водорода и кислорода (и сО), и по направлению усиления этих процессов на рис. 5 разместились образцы изученных ранее асфальтенов юрского аквагенного и террагенного OB (Borisova, 2019).

Итак, на схеме В.С. Веселовского в зоне (рис. 5) протоасфальтенов осадков, растянутой вдоль барьера осадки – протокатагенез OB, выделяются участки аквагенных протоасфальтенов (осадки океанов, морей и больших соленых озер) с меньшими концентрациями углерода и более высокими концентрациями кислорода и преимущественно террагенных протоасфальтенов (торфы и осадки мелких озер) с наиболее высокими содержаниями углерода и водорода. С переходом на стадию раннего катагенеза образуются асфальтены разной генетической природы и при этом область асфальтенов террагенного ОВ резко сдвигается вверх вдоль оси сО (не меняясь по концентрации углерода), а аквагенного – резко сдвигается вправо вдоль оси С; после чего асфальтены обеих форм ОВ в мезокатагенезе начинают постепенное параллельное движение вверх и вправо к точке 100% по оси С и нулевой по оси сО (рис. 5). На границе резкой трансформации, в протокатагенезе террагенные асфальтены сохраняют концентрации углерода на уровне осадков, но в них резко меняется соотношение кислорода и водорода, видимо, за счет потери последнего. В аквагенных асфальтенах главным изменением на этой стадии оказывается карбонизация и обогащение водородом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря полученным новым результатам по образцам девонских горючих сланцев Дмитриевского месторождения и бурых углей Барзасского месторождения Кузбасса, кайнозойских бурых углей и глин Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна удалось проследить геохимические особенности изменения элементного состава асфальтенов OB разного генезиса на ранних стадиях преобразованности.

Выяснилось, что состав асфальтенов (протоасфальтенов) различается уже на стадии осадков, террагенные обогащены углеродом и водородом, аквагенные содержат больше кислорода (гетероэлементов).

В процессе диагенеза (барьер осадок — протокатагенез) аквагенное и террагенное ОВ подвергаются преобразованиям разного типа: для аквагенного это главным образом резкая карбонизация и гидрогенизация, в террагенном при сохранении уровня концентраций углерода происходит перераспределение концентраций кислорода и водорода, связанное с резкой потерей последнего.

Формирование двух эволюционных катагенетических ветвей составов асфальтенов происходит в начале протокатагенеза, а в мезокатагенезе их составы изменяются симбатно (параллельная карбонизация и дегидрогенизация) в пределах этих ветвей вплоть до апокатагенеза, где эволюционные линии сходятся — асфальтены обеих форм OB разрушаются и выпадают в породе в виде нерастворимых форм.

Для уточнения геохимических процессов, происходящих на границе диагенеза и катагенеза, исследования необходимо продолжить на более представительной коллекции образцов. В качестве дальнейших исследований необходимо соотнести полученные данные с другими методами исследования асфальтенов, изучить состав асфальтенов высоко преобразованных углей и сланцев, сравнить эволюцию в диа- и катагенезе состава и структуры асфальтенов и керогенов OB разного генезиса, оценить изменения в составе асфальтенов при миграции.

Авторы благодарят А.Н. Фомина и В.В. Крапивенцеву за предоставление коллекций для геохимических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта РФФИ № 18-05-00786 и Проекта ФНИ № 0331-2019-0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Борисова Л.С. (2004) Гетероциклические компоненты рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири. *Геология и геофизика.* **45**(7), 884-894.

Борисова Л.С. (2008). Геохимические особенности состава и структуры гетероциклических компонентов рассеянного органического вещества в мезо- и апокатагенезе (на примере скважины Тюменской СГ-6). Литологические и геохимические основы прогноза нефтегазоносности. (Ред. О.М. Прищепа, Ю.Н. Григоренко, Т.К. Баженова). СПб: ВНИГРИ, 93-98.

Борисова Л.С. (2016) Асфальтены — наследники генетического кода керогена. *Геология нефти и газа*. (6), 75-79. Борисова Л.С. (2017) Геохимия, состав и структура протоасфальтенов в органическом веществе современных озерных осадков. *Геология и геофизика*. **58**(3–4), 366-371.

Борисова Л.С. (2019) Геохимические особенности строения и эволюции гетероциклических компонентов органического вещества современных и ископаемых осадков. Междунар научно-практич. конф. "Новые идеи в геологии нефти и газа". М., МГУ, 51-55.

Борисова Л.С., Тимошина И.Д. (2019) Характеристика асфальтенов бурых углей и горючих сланцев. Материалы Всесоюзн. конф. "Геохимия нефти и газа, нефтематеринских пород, угля и горючих сланцев". Сыктывкар (изд-во), 13-14.

Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. (1960) *Наука об угле*. М.: Госгортехиздат, 303 с.

Веселовский В.С. (1951). Испытание горючих ископаемых. М.: Гос. изд-во геологической литературы, 332 с.

Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Кузбасса. (1959) *Тр. СНИИГиМС* (вып. 4). Л.: Гостоптехиздат, 299 с.

Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР (1967) **11**: Горючие сланцы СССР. М.: Недра, 608 с.

Грицко Г.И., Каширцев В.А., Кузнецов Б.Н., Кочетков В.Н., Москвин В.И., Пармон В.Н., Старцев А.Н., Федорин В.А. (2011) Сапропелиты Барзасского месторождения Кузбасса (Ред. А.Э. Конторович). Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 126 с.

Ергольская З.В. (1936) Петрографическое изучение барзасских уелей. (Тр. ЦНИГРИ. Вып. 70). Л.: ОНТИНКТП, 5-54.

Залесский М.Д. (1931) О генезисе барзасских сапромикситов. Изв. АН СССР, Сер. Отд. матем. и естеств. наук VII(3), 401-402.

Каширцев В.А., Москвин В.И., Фомин А.Н., Чалая О.Н. (2010) Терпановые и стерановые углеводороды в углях различных генетических типов Сибири. *Геология и геофизика*. **51**(4), 516-524.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Борисова Л.С., Бурштейн Л.М., Исмагилов З.Р., Ефимова О.С., Костырева Е.А., Лемина Н. М., Рыжкова С.В., Созинов С.А., Фомин А.Н. (2019) Геохимия и катагенетические превращения керогена баженовского горизонта. *Геохимия.* (6), 585-593.

Конторович А.Э., Борисова Л.С. (1994). Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного органического вещества. *Геохимия.* (11), 1660-1667. Конторович А.Э., Полякова И.Д., Колганова М.М., Соболева Е.Н. (1988) Превращение органического вещества в мезо- апокатагенезе. *Советская геология*. (7), 26-35.

Ларищев А.А. (1948) К вопросу о природе углей барзасского типа. Уч. зап. Том. гос. ун-та. (11), 15-26.

Ларищев А.А. (1947) О природе минусинских и барзасских горючих сланцев. Уч. зап. Том. гос. ун-та. (5), 37-46.

Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Каширцев В.А., Фомин А.Н. (2011) Молекулярная геохимия процессов раннекатагенетического преобразования органического вещества барзассита. *Геология нефти и газа*. (5), 39-47.

Современные методы анализа в органической геохимии. (1973) (Под ред. А.Э. Конторовича). Новосибирск: СНИИГГиМС, 100 с.

Тимошина И.Д. (2019) Органическая геохимия палеогеновых и неогеновых пород Ушумунского месторождения Среднеамурского осадочного бассейна. Материалы Международной научно-практической конференции "Новые идеи в геологии нефти и газа". Москва: Московский государственный университет, 474-475.

Тимошина И.Д., Фомин А.Н. (2020) Органическая геохимия кайнозойских пород Ушумунского буроугольного месторождения Среднеамурского осадочного бассейна. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. **331**(5), 147-157.

Тыжнов А.В. (1938) Геологический очерк Барзасского района Кузнецкого бассейна. *Материалы по геологии Западной Сибири*. **3**(45), 91-131.

Фомин А.Н. (1990) О природе барзассита. *Горючие* сланцы. (7/1), 74-86.

Чернова Т.Г., Шишенина Е.П. (1979) Геохимические особенности смолисто-асфальтеновых веществ современных осадков. *Геохимия*. (10), 1526-1533.

Borisova L.S. (2019). The origin of asphaltenes and main trends in evolution of their composition in during lithogenesis. *Petroleum Chemistry*. **59**(10), 1118-1123.

Kontorovich A.E., Timoshina I.D., Fomin A.N., Melenevsky V.N. (2017) Organic geochemistry of the Devonian bituminous shales and liptobiolithe coals of the Kuznetsk basin. *Book of Abstracts "The 28th International meeting on organic geochemistry"* http://imog2017.org/wpcontent/uploads/2017/04/157.pdf

Krapiventseva V.V., Timoshina I.D., Fomin A.N., Melenevsky V.N. (2017) Organic geochemistry of the coalbearing strata of the Ushumunskoe field (Khabarovsk territory) *Book of Abstracts "The 28th International meeting on organic geochemistry"* http://imog2017.org/wp-content/ uploads/2017/04/130.pdf

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОРОДАХ САРМИНСКОЙ СЕРИИ: ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕМЕНТНЫЕ АССОЦИАЦИИ

© 2021 г. Ю. В. Данилова^{*a*, *}, И. Е. Васильева^{*b*, **}, Е. В. Шабанова^{*b*, ***}, В. Б. Савельева^{*a*, ****}, Б. С. Данилов^{*a*, ****}

^аИнститут земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия ^bИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033 Россия

> *e-mail: jdan@crust.irk.ru **e-mail: vasira@igc.irk.ru ***e-mail: shev@igc.irk.ru ****e-mail: vsavel@crust.irk.ru *****e-mail: boris@crust.irk.ru Поступила в редакцию 22.03.2019 г. После доработки 17.12.2019 г. Принята к публикации 18.12.2019 г.

Изучена благороднометальная минерализация в метаморфизованных углеродсодержащих породах сарминской серии в южной части Байкальского выступа фундамента Сибирского кратона. Методом рентгеноспектрального микроанализа определен фазовый состав акцессорных рудных минералов: пирит, арсенопирит, микровключения самородных никеля, олова, цинкистая медь, сложные соединения Fe–Ni, Ni–Fe–Ti, а также сульфиды меди и свинца, рутил, монацит, циркон, барит. Методом сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в пробах иликтинской и хулуртуйской свит определены золото, серебро и все элементы платиновой группы, которые представлены частицами самородных благородных металлов, их интерметаллидов, сульфидов, арсенидов, селенидов и сульфосолей. Показана связь проявлений благороднометальной минерализации в хулуртуйской и иликтинской свитах сарминской серии с тектонометасоматическими процессами, протекавшими в ходе переработки первично-осадочных метаморфических пород.

Ключевые слова: благородные металлы, углеродсодержащие породы, сарминская серия, сцинтилляционная дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (САЭС) DOI: 10.31857/S0016752521010027

ВВЕДЕНИЕ

Золотые россыпи в Западном Прибайкалье известны с середины XIX в. в верховьях Лены и ее притоков (руч. Чанчур, Большой Анай) и по рекам Правая, Средняя, Малая Иликта. Формирование золотоносного аллювия связано с развитием древних долин на западном фланге Байкальского рифта (Мац, 2010). Приурочены россыпи в основном к верхней части аллювиальных отложений палеодолин. Золото хорошо окатано и отличается высокой пробностью (920-940). Мощность золотоносных пластов небольшая – 0.5–2.5 м, протяженность – 0.1–4.0 км. ширина – 10–400 м при содержании золота от единичных знаков до 2-3 г на 1 т породы. В россыпях встречались самородки массой до 100 г и более. За весь период золотодобычи в Прибайкалье было извлечено около 1 т золота. (Винокуров, Суходолов, 1999). В настоящее время все продуктивные россыпи уже практически отработаны.

Коренное золото в Западном Прибайкалье обнаружено спустя несколько десятилетий после открытия россыпей сначала в Ленском районе, затем в Восточном Саяне (Винокуров, Суходолов, 1999). Позднее было выдвинуто предположение о том, что золотоносные россыпи Прибайкалья сформированы за счет разрушения углеродсодержащих первично-осадочных метаморфических пород (углистых сланцев) и находящихся в них сульфидно-кварцевых золотоносных жил (Буряк, 1966; Устинов, Рыбаков, 1983; Коновалов, 1991).

Активно разрабатываемые в настоящее время месторождения Ленского золоторудного района и их детальное изучение позволили получить информацию о генетической принадлежности золото-сульфидной минерализации к черносланцевым толщам (Буряк, 1966). В середине 1990-х годов появились данные о платиновой минерализации, обнаруженной в крупном золоторудном месторождении Сухой Лог (Буряк, 2000; Дистлер и др., 1996; Дистлер и др., 2003).

Золотое оруденение в породах сарминской серии впервые рассматривается в работах И.В. Коновалова (1991). Большинство золоторудных проявлений Западного Прибайкалья объединяет общность геологической и структурной обстановки. однотипность морфологии тел и формационная принадлежность. В вопросе генезиса геологи придерживались мнения о гидротермальном происхождении рудного золота. Основанием для этого является довольно четкая приуроченность групп проявлений к зонам повышенной проницаемости в интенсивно трещиноватых участках на пересечениях зон глубинных разломов. Различия в минеральных ассоциациях объясняются наложением разновременных процессов по одним и тем же зонам проницаемости. Рудное золото приурочено к зонам дробления в углистых сланцах, к интенсивно окварцованным песчаникам и жилам кварца в приконтактовой области пород иликтинской свиты и гранитов приморского комплекса. Средние содержания золота по отдельным участкам составляют до 1 г на тонну породы (Винокуров, Суходолов, 1999). Малые параметры тел и низкое содержание металла в руде не позволяют на сеголняшний день считать Прибайкальский район перспективным для золотодобычи. Серебро как сопутствующий элемент благороднометальной минерализации отмечен на всех изученных золоторудных участках, но практического интереса также не имеет в виду его непромышленной концентрации. Элементы группы платины на территории Западного Прибайкалья до настоящего времени не изучались.

В настоящее время признана существенная роль углерода в процессах концентрирования, переноса и переотложения рудного вещества в осадочно-метаморфических породах, но определение низких содержаний благородных металлов (БМ), в том числе элементов платиновой группы, в геологических образцах с повышенным содержанием углерода является нетривиальной аналитической задачей. Поэтому для изучения пород сарминской серии (Западное Прибайкалье), наряду с традиционно применяемыми методами химического анализа и рентгеновского микрозондового исследования пород и минералов, использовали метод дуговой сцинтилляционной атомноэмиссионной спектрометрии (САЭС), который позволяет без сложной пробоподготовки одновременно определять низкие валовые содержания золота, серебра и всех элементов платиновой группы, а также количество, размер и элементный состав частиц, содержащих эти металлы (Васильева и др., 2018). Информация, полученная методом САЭС позволит связать формирование благороднометальной минерализации с определенными типами пород и может способствовать выделению минералого-геохимических критериев поиска месторождений благородных металлов.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлись метаморфизованные углеродсодержащие породы сарминской серии PR₁ в южной части Байкальского выступа фундамента Сибирского кратона (рис. 1).

На большей части этой территории развиты образования иликтинской свиты, метаморфизованные в условиях зеленосланцевой фации и представленные метаэффузивами основного, среднего, редко кислого состава, хлорит-кварцевыми, серицит-хлорит-кварцевыми, углисто-кварц-серицитовыми сланцами и микросланцами, филлитами, известняками, песчаниками - полевошпатовокварцевыми, полимиктовыми, кварцевыми, гравелистыми и туфопесчаниками. Породы прорываются гранитами приморского комплекса, на контакте с которыми претерпевают слабое ороговикование. В зонах тектонических нарушений породы иликтинской свиты издроблены, милонитизированы и подвергнуты углеродизации. Углеродное вещество (УВ) сланцев иликтинской свиты в основном характеризуется дисперсным рентгеноаморфным состоянием. В некоторых выделениях УВ проявлена сильная люминесценция, свидетельствующая о присутствии в составе битумообразующих компонентов (Савельева и др., 2019).

Образцы для исследований отбирались из коренных обнажений в зонах дробления и рассланцевания, где тектонические процессы проявлены наиболее интенсивно (рис. 1, обр. 64/15, 37/17, 28/17, 43/17). На отдельных участках прослежено окварцевание, которое в основном сопровождается сульфидизацией (рис. 1, обр. 68/15, 72/15, 26/17, 30/17, 38/17). В верхнем течении р. Правая Иликта, р. Курга отобраны углисто-кварц-серицитовые сланцы (рис. 1, обр. 78/151, 78/153) из золотоносного аллювия (Мац, 2010).

В районе поселков Онгурен и Большое Кочериково выделяется блок площадью около 60 км², сложенный породами амфиболитовой фации метаморфизма, относимыми к хулуртуйской свите сарминской серии (Устинов, Рыбаков, 1983). Это, главным образом, биотитовые, роговообманково-биотитовые, роговообманковые и редко гранат-биотитовые гнейсы и мигматиты, амфиболиты, кварциты и карбонатные породы. Взаимоотношения между свитами не ясны; по контакту хулуртуйской и иликтинской свит наблюдается мощная зона дробления, по обе стороны от которой фиксируется азимутальное несогласие в простирании пород (Устинов, Рыбаков, 1983). Породы хулуртуйской свиты интрудированы синметаморфическими гранитами кочериковского комплекса,



Рис. 1. Схема геологического строения участка работ в пределах Байкальского выступа фундамента Сибирского кратона. *1* – русловые отложения KZ; *2* – карбонатно-терригенные отложения байкальской серии R; *3* – терригенные и вулканогенные образования акитканской серии PR₁; образования сарминской серии PR₁: *4* – иликтинская свита, *5* – хулуртуйская свита; *6* – граниты Приморского комплекса PR₁; *7* – точки отбора образцов из углеродсодержащих сланцев сарминской серии; *8* – проявления: *a* – окварцевания, *6* – пиритизации; *9* – разломы: *a* – установленные, *6* – предполагаемые.

дайками габбро-диабазов и карбонатитов (Савельева и др., 2016).

На многих участках Хулуртуйского блока метаморфические породы и прорывающие их гранитоиды и диабазы несут следы деформаций, сопровождавшихся изменением первоначального минерального состава: замещением биотита мусковитом и хлоритом, роговой обманки актинолитом и хлоритом, плагиоклаза серицитом. В срастаниях с новообразованным мусковитом часто наблюдается углеродное вещество. УВ здесь представлено явно- и микрокристаллическим графитом с остаточными углеводородными радикалами (Савельева и др., 2019). В южной части блока в обрывах оз. Байкал (рис. 1, обр. 19/13, 32/14) в катаклазированных мигматитах и рассланцованном хлоритизированном диабазе (рис. 1, обр. 29/14) наблюдаются крутопадающие зоны рассланцевания мощностью до 6 м, сложенные кварц-мусковит-углеродистыми динамосланцами с примесью хлорита и альбита. Рассланцеванием затронута также краевая часть дайки диабаза, который преобразован в кварц-мусковит-хлорит-углеродистый динамосланец. Выходы углеродистых динамосланцев встречаются и на других участках Хулуртуйского блока, где приурочены к зонам субмеридионального и северо-восточного простирания (рис. 1, обр. 9/13 и 12/13).

МЕТОДЫ

Макро- и микроэлементный составы акцессорных рудных минералов установлены методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 (Чехия) с энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments X-Мах в ЦКП "Геонаука" ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар. Исследование состава рудных минералов выполнено в свежих сколках горных пород в их естественном состоянии (высота образца не более 36 мм).

Содержания элементарного некарбонатного углерода ($C_{3\pi}$) определены весовым методом из навески 1000 мг порошка углеродсодержащей породы, выполнено в ЦКП "Геодинамика и геохронология" в ИЗК СО РАН, г. Иркутск.

На оборудовании ЦКП "Изотопно-геохимических исследований" ИГХ СО РАН (Иркутск) определены валовые содержания 50 петрогенных и примесных элементов в порошковых пробах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом (АЭС ДР) по способу полного испарения 20 мг вещества из канала графитового электрода (Васильева и др., 2012). Содержания 22 микроэлементов определены количественно по методике АЭС-ДР по способу вдувания-просыпки из навески 300 мг. Повышение точности результатов и улучшение пределов обнаружения достигнуты применением многомерной обработки спектральной информации (Васильева и др., 2012).

Низкое содержание благородных металлов (БМ) в геологических образцах не позволило их обнаружить на этапе изучения элементного состава и рудной минерализации перечисленными методиками АЭС ДР и методом РСМА. Поэтому для определения валовых содержаний Au, Ag, Pt и Pd, подсчета числа и распределения их частиц по размерам в 600 мг каждой пробы использовали методику дуговой сцинтилляционный атомноэмиссионный спектрометрии (САЭС) (Шабанова и др., 2012). По четыре спектра единичных навесок по 150 мг были зарегистрированы на комплексе, включающем установку "Поток", спектрограф СТЭ-1 и МАЭС на основе четырех фотодиодных линеек БЛПП 369М4 при базовой экспозиции 4 мс. Поиск и установление элементных ассоциаций редких минеральных фаз, содержащих Au, Ag и все элементы платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Os, Rh и Ru), выполнен в идентичных условиях по методике САЭС на усовершенствованном спектральном комплексе при регистрации в сцинтилляционном режиме атомно-эмиссионных спектров 20 элементов дополнительно (Васильева и др., 2018). Комплекс включал установку "Поток", спектрометр "Гранд-1500" с МА-ЭС на основе фотодиодных линеек БЛПП 2000 (базовая экспозиция 3 мс). Установлен элементный состав найденных редких минеральных фаз и суммарное количество каждой в восьми спектрах каждой пробы (общая масса 1200 г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящем исследовании изучение составов акцессорных рудных минералов с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 показало присутствие пирита и арсенопирита в окварцованных углистых сланцах иликтинской свиты из зон дробления и окварцевания. Размер исследованных зерен колеблется от 1 до 40 мкм. Рудные включения находятся в алюмосиликатной матрице, в трещинах и пустотах, наиболее часто встречены в сосредоточениях слабоокристализованной и кристаллической углеродной массы. Содержание элементарного некарбонатного углерода (С_{эл}) в породах иликтинской свиты составляет менее 3 мас. %. В мусковит-углеродистых динамосланцах Хулуртуйского блока содержание С_{эл} значительно выше – до 10–16 мас. %. В динамосланцах хулуртуйской свиты (обр. 9/13, 19/13, 32/14) среди графита установлены микровключения самородных металлов величиной 10-50 мкм и их скопления: самородные Ni (10-15 мкм) с примесью Fe, Sn, цинкистая медь и сложные соединения Fe-Ni, Ni-Fe-Ti, Ti-TR составов, а также сульфиды меди и свинца, рутил, монацит, циркон, барит (рис. 2). В рассланцованном хлоритизированном углеродистом диабазе (обр. 29/14) зафиксированы мелкие скопления зерен (5–10 мкм) барита, циркона, монацита с TR и оксидов Се. Несмотря на целенаправленный поиск методом РСМА, в углеродсодержащих сланцах иликтинской свиты и динамосланцах Хулуртуйского блока минеральные фазы благородных металлов не были обнаружены.

По данным методик АЭС ДР (табл. 1) в углеродсодержащих сланцах повышены валовые содержания Fe, Mn, Ti, B, Ni, Li, Cr, V, W, Mo, Ga, As, Cu, Zn, Pb и Bi (табл. 1) по сравнению со средними содержаниями в литосфере (Wedepohl, 1967). По мнению M.P. Ketris, Ya.E. Yudovich (2009) концентрации В, V, W, Mo, Cu и Ві должны быть на порядок выше в черных сланцах кремнистого состава, что требует относить содержания этих элементов в изученных образцах иликтинской свиты к диапазону от повышенных до близких к средним содержаниям в литосфере. Повышенными содержаниями (г/т): Fe (40000-80000), Cr (77–260), W (6.3–8.4), Ga (27–50), As (54–500) характеризуются обогащенные рудными минералами милонитизированные углистые сланцы иликтинской свиты. Содержания V, Zn выше средних в литосфере (Wedepohl, 1967) отмечены в хлоритизированных сланцах иликтинской свиты. Во всех динамосланцах Хулуртуйского блока повышены Li г/т (26–95), Ga (18–50). Содержание Ni (82-140 г/т) повышено исключительно в кварц-мусковит-углеродистых динамосланцах. Повышенным содержанием Ti, V, Cr, W, Mo характеризуется только интенсивно деформиро-



Рис. 2. Микровключения самородных металлов в углеродизированном динамосланце. (a) – самородный никель и соединение Ni–Fe; (б) – цинкистая медь Cu–Zn и соединение Cu–Zn–Fe. Свежий скол породы, изображение в упругоотраженных электронах. Ms – мусковит, Gr – графит (C_{эл}).

ванный пегматит с графитом. Общим результатом для всех проанализированных образцов, учитывая данные М.Р. Ketris, Ya.E. Yudovich (2009), является близкие к средним и ниже средних содержаний в литосфере уровень элементов: Р, Мо, Сu, Tl и Bi. В тоже время выделяются образцы с аномально высокими концентрациями отдельных элементов, г/т: Mn (>3000), В (>200), Cu (470), As (>500), что объясняется более высокой дифференциацией соединений этих элементов в углеродсодержащих породах и образованием крупных минеральных фаз.

Валовые содержания благородных металлов определены методом САЭС и варьировали (г/т): Au 0.013–0.79; Ag 0.03–1.7; Pt 0.04–0.1; Pd 0.002– 0.008 (табл. 2); Ir, Os, Rh и Ru – в сумме не более 0.005. В милонитизированных углистых сланцах иликтинской свиты, обогащенных рудными минералами, содержания Au, Ag и Pt (г/т) составили (0.02-0.79), (0.03-1.7) и (0.05-0.1) соответственно. Во всех динамосланцах Хулуртуйского блока, включая измененные диабаз и пегматит, содержания благородных металлов (г/т): Аи (0.01-0.02), Ag (0.13-1.3) и Pt (0.04-0.1). Для каждой пробы массой 600 мг получены распределения по размерам частиц Au, Ag, Pt и Pd, которые указывают на вариации крупности частиц только Au и Ад в иликтинской свите и только серебра в хулуртуйской. Все частицы, содержащие Pt и Pd, в обеих свитах имеют диаметр 2-6 мкм.

Методом САЭС в 11 пробах иликтинской свиты зарегистрировано более 270 тысяч частиц, в 5 пробах хулуртуйской свиты — более 118 тысяч частиц. В сцинтилляционных спектрах зарегистрировано более 15000 вариантов разных по элементному составу ассоциаций 28 элементов, представленных моно- и многоэлементными частицами; единичные частицы содержат до 8–14 элементов. В пробах иликтинской свиты число частиц-носителей БМ к общему числу найденных частиц составило 2.6%, для хулуртуйской свиты – 9.5% при среднем содержании $C_{_{3\pi}}$ 1.68 и 4.72% соответственно. Для установления элементного состава частиц сцинтилляционные эмиссионные спектры элементов обрабатывали в модуле "Корреляционный анализ" программы "Атом" (Васильева и др., 2018). Фрагменты обработки сцинтилляционных спектров и найденная частица сложного состава Pt–Fe–S представлены на рис. За и 36, соответственно.

Многочисленные частицы самородных неблагородных металлов и неметаллов зарегистрированы во всех пробах обеих свит, но их встречаемость и количество различны. Для 11 проб иликтинской свиты ряд элементов по убыванию количества моночастиц (в скобках указаны минимальное и максимальное число зарегистрированных частиц) имеет следующий вид:

S (1200–1900)–Fe (400–1400)–Mo (100–1200)– Sn (250–1000)–Cr (290–750)–Pb (130–600)–Se (180–550)–Ti (150–550)–Ni (75–400)–As (15– 470)–Cu (90–180)–Nb (90–160)–Cd (50–130)–Sb (5–70)–Bi (5–40)–Ta (5–15)–W (3–10)–Te (1–15).

Для пяти проб хулуртуйской свиты ряд по убыванию числа моноэлементных частиц имеет иную последовательность элементов:

S (1200–1900)–Mo (300–1500)–Fe (400–1200)– Sn (400–800)–Ti (450–600)–Cr (380–570)–Ni (50– 500)–Pb (200–450)–Se (160–550)–Cu (100–250)– Nb (100–200)–Cd (60–130)–As (10–30)–Sb (10– 20)–Bi (9–20)–Ta (5–15)–Te (4–15)–W (2–10).

сарминской серии
в породах
(F
E
ия элементов
Содержан
Ι.
Таблица

					ИЛИКИ	гинская (свита						хулур	гуйская (свита		Средние
Эле- мент	64/15	37/17	28/17	43/17	68/15	72/15	26/17	30/17	38/17	78/151	78/153	9/13	19/13	32/14	29/14	12/13	содержания в литосфере Wedepohl, (1967)
Сэл	41000	31000	12000	н.а.	12000	6300	17000	2000	18000	13000	16000	11000	38000	95000	75000	17000	320
Е	80000	30000	60000	80 000	80 000	30000	15000	80000	40000	50000	60000	15000	15000	50000	15000	15000	35400
Ë	5000	5000	3000	5000	4000	100	5000	150	4000	5000	300	5000	7000	5000	4000	8000	4700
Mn	170	50	140	815	180	300	120	50	220	330	>3000	250	230	340	320	270	069
Р	530	370	310	820	510	80	210	320	230	580	440	220	60	160	270	190	810
Ľ	30	15	28	22	75	14	36	20	56	37	10	64	95	26	52	37	30
В	60	20	170	14	70	25	130	2.8	>200	110	74	63	22	>200	35	26	6
As	4.7	115	55	8.0	9.0	19	395	>500	170	4.7	17	4.1	11	7.5	5.5	7.2	1.7
Bi	1.0	1.4	0.7	0.3	1.1	2.2	3.1	2.3	3.2	1.0	1.2	1.6	1.0	1.3	0.8	2.3	0.2
Cd	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	0.6	0.13
Co	9.1	5.2	15	\$	14	6.6	7.3	14	7.4	8	23	19	1.4	37	3.8	9.6	12
Cr	77	60	180	30	105	110	120	89	260	61	94	110	16	70	41	100	70
Cu	19	38	14	81	17	22	17	32	36	17	51	53	23	470	12	39	30
Ga	30	50	17	14	17	2.2	45	<0.5	27	21	7.3	18	50	19	42	32	17
Ge	2.4	5.8	5.8	1.2	3.3	3.7	9.0	1.6	5.0	3.8	1.2	1.2	1.6	1.6	1.9	4.2	1.3
Мо	0.9	29	0.8	1.6	0.7	4.6	9.2	2.3	45	0.8	1.7	9.5	4.5	12	0.6	21	1
ïZ	24	33	30	25	46	17	32	19	38	37	76	140	13	82	35	32	44
Pb	15	59	4.3	11	3.8	13	14	15	15	14	22	16	13	29	5.2	30	15
Sb	0.5	14	< 0.5	2.0	0.8	<0.5	1.3	<0.5	10	0.5	<0.5	<0.5	1	<0.5	0.9	0.7	0.5
Sn	6.8	6.0	6.8	1.7	3.4	<1.5	6.0	5.1	6.1	3.1	4.2	ю	1.7	4.1	2.2	2.2	З
E	0.7	2.0	0.4	<0.3	0.5	1.4	0.9	<0.3	2.5	0.6	1.1	1.0	1.2	1.4	0.7	1.1	1.3
>	110	130	100	270	140	8.5	130	6.4	250	90	74	84	23	66	60	170	95
M	1.2	1.8	1.6	$\stackrel{\scriptstyle \sim}{\sim}$	1.1	8.4	2.5	6.3	7.1	1	2.3	ю	2.5	2.1	2	2.7	1.3
Zn	77	81	94	120	75	49	63	20	170	100	115	105	41	93	24	58	09
Примс 26/17, Квари-	чания. 6 [.] 30/17, 38/ мусковит	4/15, 37/ '17 – угли говые лин	17 — инте астые слан тамослани	нсивно м нцы с ок цы: 29/14	иилонити: варцевани расслани	зированн аем и сул тованный	ње углис ьфидизац т хлорити	то-кварц- цией; 78/1 зированн	-серицитс [51, 78/157 ый углеро	звые слан 3 – углис олистый	нцы; 28/1 тые слані лиабаз: 1	7, 43/17 - цы из зол 2/13 — де	 углистс ютоносн формиро 	-хлорит- ого аллюн ванный п	кварцевь зия. 9/13, егматит	е сланцы 19/13, 32 с графитс	; 68/15, 72/15, /14 — углисто- м. Знак "<" —
содери инэпэд	кание эле я; н.а. – 1	мента ни не анали	же предел. зировали.	іа обнару	жения; ж	ирный ш	рифт – пс	ранисни	ое содерж	ание эле	мента; зна	ak ">" –	содержан	іне элемеі	нта выше	верхней	границы опре-

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОРОДАХ САРМИНСКОЙ СЕРИИ

ГЕОХИМИЯ том 66

Nº 3

2021

			Au						Ag						Pt						Р	р		
Проба	рас по ј	опреде. циамет	ление рам (л	части икм),	ц %	Ù	рас по д	предел циамет	тение рам (_N	частиі ікм), 9	н %	Ù,	рас по д	предел (иамет)	іение ^ч рам (м	настиі КМ), ^ç	- 20	Ú	расі по д	тредел иаметр	ение ч рам (м	частиі ікм), 9	н %	Ċ
_	2—6	6-10	10 - 16	16– 22	>22	(r/T)	2—6	6-10	10 - 16	16– 22	>22	(r/T)	2—6	6-10	10 - 16	16– 22	>22	(r/T)	2-6	5-10	10 - 16	16– 22	>22	(Γ/T)
								1	1	П	тикт	инская	і свита		1					-				
64/15	91.7	8.3	Ι	I	Ι	0.024	92.1	5.3	2.6	I		<0.02	100			I).068	100	1	I	I	I	0.0021
37/17	95.2	l		4.8	I	0.067	96.6	3.2	0.2	I	I	1.7	100	I	I	I		0.071	100		I	I		<0.0015
28/17	100	I	I	I	I	0.025	100	I	I	I		<0.02	100	I	I	Ι).088	100	I	I	I		<0.0015
43/17	100		I	Ι	I	0.027	100	I	I	I	•	<0.02	100		I	I		9 60 .(100	I	I	I		<0.0015
68/15	100	I	I	I	I	0.022	90.5	9.5	I	I	1	<0.02	100	I	I	Ι).084	100	I	I	I		<0.0015
72/15	87	I	Ι	Ι	13	0.095	95	2.5	2.5	Ι	Ì	<0.02	100	I	I	Ι).046	100	Ι	Ι	I		<0.0015
26/17	94.1		5.9		Ι	0.042	100	I	I		Ι	0.03	100	I		Ι		0.100	100		Ι	I		<0.0015
30/17	61.2	14.3	8.2	4.1	12	0.79	99.4	0.5	0.1	Ι	Ι	0.10	100	I	I	Ι		080.0	100	Ι	Ι	Ι	I	0.0049
38/17	100	I	I	I	I	0.027	9.99	0.1	I	I	I	0.17	100	I	I	I		0.087	100	I	I	I		<0.0015
78/151	100			I	I	0.024	100	l	I	I	•	<0.02	100		ļ	I).054	100	I	I	I		0.0051
78/153	100	Ι	I	Ι	Ι	0.018	99.8	0.2	Ι	Ι	Ι	0.13	100	I	Ι	Ι		0.034	100	I	Ι	Ι	ĺ	0900.0
										Xy	лурт	уйская	і свита			•	•	•					•	
9/13	100		I		I	0.018	93.2	6.8		I		0.92	100	I		I).074	100	I	I	I		0.0058
19/13	100	I	I	I	I	0.021	99.4	0.6	I	I	I	0.55	100	I	I	I).100	100	I	I	I	I	0.0059
32/14	100		I	I	I	0.017	65.8	34.1	0.1	I	I	1.3	100	I	I	Ι).038	100	I	I	I	I	0.0049
29/14	100	I	Ι	Ι	Ι	0.013	100	I	Ι	Ι		<0.02	100	Ι	I	Ι).050	100	Ι	Ι	Ι	I	0.0079
12/13	100	I	Ι	Ι	Ι	0.016	70.0	29.9	0.1	Ι	Ι	1.2	100	I	I	Ι		0.044	100	Ι	Ι	Ι	Ι	0.0028
Средние	содер.	жания	в лито	осфере		0.004	-	-	_	-		0.06	-	-	-	-	0	0.005	_	_	-	_		0.010
Примеча вышаюш	ния. С ие их с	, (г/т) – редние	содер. coдep.	жание Кания	элем(в литс	энтов. 5 эсфере	Hak "< Weder	" – сод ohl, 19	(ержан) 67). Пр	ие элем очерк	tента vказы	ниже п вает. ч	то част	обнару ипы vк	лжения азанно	. Жирі	HEIM II MEDA I	прифто че обна	м выде туженн	лены с	одержа опике т	ания эл пообы	темен	тов, пре- й 600 мг

Таблица 2. Валовые содержания и распределение по размерам частиц Au, Ag, Pt и Pd, зарегистрированных методом САЭС, в породах сарминской серии

268

ДАНИЛОВА и др.

ГЕОХИМИЯ том 66

№ 3 2021


Рис. 3. Фрагменты сцинтилляционных спектров на длинах волн Pt, Fe и S. Время появления сложной частицы Pt–Fe–S отмечено на 8.775 мс черным контуром (а). Элементный состав этой частицы установлен по спектрам (б).

Самородные Со и Zn (до 150 частиц и 50 частиц соответственно) зарегистрированы в некоторых пробах иликтинской свиты, в трех пробах хулуртуйской свиты, найдено до 90 моноэлементных частиц каждого из этих металлов.

В общем количестве доля найденных частиц различного элементного состава для 15 металлов,

перечисленных в рядах распространенности, сопоставима с числом частиц их сульфидов сульфосолей и арсенидов. Установлено присутствие в пробах частиц (минеральных фаз) интерметаллидов, сульфидов и сульфосолей Fe, Ni, Ti, Pb, Cu, Zn, которые также были определены методом PCMA. Кроме того, найдены БМ, вероятно, на-

269

ходящиеся в сростках или в пленках с этими соединениями на поверхности частиц разных размеров. Однако они не фиксируются методом РСМА вследствие того, что пределы обнаружения БМ в атомно-эмиссионной спектрометрии на 1–3 порядка лучше, чем в рентгеновской спектрометрии.

Число частиц одинакового элементного состава, содержащих БМ (табл. 3), в пробах двух свит варьирует значительно, составляя 30-60%, что свидетельствует о различной интенсивности физико-химических процессов их образования. Обе свиты характеризуются максимальным числом частиц самородного серебра и его интерметаллидов с другими БМ, но минимальным количеством частиц-носителей Ir, Au и Os (табл. 3). В пробах иликтинской свиты наибольшие вариации частиц самородных БМ отмечены для Au, Ir, Os и Ru при малой изменчивости числа частиц Pd, Pt и Rh и высокой вариабельности числа частиц самородных элементов Co, Zn, Sb, Pb и Bi. В пробах хулуртуйской свиты имеют высокую вариабельность, кроме самородных Ir, Os и Ag также Co, Zn, Мо и Ni при низкой вариабельности Au, Pd, Pt, Rh и Ru. Примерно равное количество частиц самородного иридия и соединений с ним найдено в обеих свитах. Кроме моноэлементных частиц серебра и элементов платиновой группы, найдены десятки и сотни частиц их интерметаллидов, среди которых преобладают соединения с серебром, родием, рутением, палладием и платиной, распределенные в порошках проб весьма равномерно. Интерметаллид Ag-Rh наблюдается в максимальных количествах во всех пробах обеих свит. Однако в иликтинской присутствует больше частиц интерметаллидов Ag-Pd, Ag-Pt, Ag-Os и Rh-Ru при отсутствии частиц Au-Rh и Pt-Ru, а в хулуртуйской — больше только Ag-Pt и Ag-Pd частиц, но не найдены частицы Os-Ir, Pd-Os, Rh-Ru и Rh-Ir. Таким образом, соответствующие ряды распространенности элементных ассоциаций моночастиц и интерметаллидов имеют следующий вид:

иликтинская свита: Ag \gg Rh ~ Ru > Pt ~ Pd > Ir ~ ~ ~ Os > Au;

хулуртуйская свита: Ag $\gg Rh > Pd \sim Pt > Ru > Ir \sim \sim Os > Au.$

Сульфиды всех БМ присутствуют в пробах обеих свит при минимальном количестве сульфидов Ir, Os и Au. Ряды встречаемости частиц-сульфидов БМ идентичны рядам интерметаллидов. Распространенность ассоциаций БМ с неметаллами следующая: БМ-S, БМ-Se, БМ-S-Se и БМ-As с добавлением разных неблагородных металлов. Самое большое количество и разнообразие соединений установлено на основе серебра. Платина, палладий, осмий, родий и рутений преимущественно образуют соединения из двух элементов (Pt–As, Pd–S, Pd–Mo, Pd–Sn, Os–S, Os–Cr, Rh–Se, Ru–S и др.). Интерметаллические соединения и другие элементные ассоциации на основе золота и иридия крайне редки (1–15 частиц на пробу).

Образцы с максимальным содержанием золота (0.79 г/т) отмечены в кварцево-сульфидной жиле среди углистых сланцев иликтинской свиты. Углистые сланцы иликтинской свиты хлорит-кварцевого, серицит-хлорит-кварцевого, кварц-серицитового составов более золотоносны по сравнению с динамосланцами Хулуртуйского блока. Обнаружены самородные частицы золота размером более 22 мкм (табл. 2).

Крупные индивидуальные золотины найдены только в углисто-кварц-серицитовых сланцах с окварцеванием и сульфидизацией, в иликтинской свите. Частицы самородного золота и сложных соединений с ним, найдены в основном в пробах углистых сланцев иликтинской свиты, в минеральном составе которых присутствовали видимые вкрапления сульфидов, или образцы содержали кварц-сульфидные прожилки. Серебро является "сквозным" элементом для всего проанализированного материала и преобладает среди БМ как по числу самородных частиц, так и по разнообразию элементных ассоциаций. Палладий, интерметаллические соединения с ним и соединения с хромом, никелем, медью, оловом, цинком более характерны для хлоритизированных углистых сланцев иликтинской свиты и пород Хулуртуйского тектонического блока, где выделяются интенсивно деформированные углеродизированные и хлоритизированные диабазы. Нет основания считать высокообогащенными золотом и другими БМ образцы сланцев углистокварц-серицитового состава, отобранные из золотоносного аллювия в верхнем течении р. Правая Иликта, р. Курга. В них валовые содержания БМ близки к средним содержаниям в литосфере, (г/т): Au 0.02–0.024; Ag 0.03–0.13; Pt 0.03–0.05; Pd 0.005-0.006.

Серебро в повышенных концентрациях (1.2-1.7 г/т) отмечено во всех исследованных образцах Хулуртуйского блока и в интенсивно деформированных сланцах иликтинской свиты с пирит-арсенопиритовой минерализацией. Большинство серебряных частиц не являются моноэлементными, а находятся в элементных ассоциациях с благородными и другими металлами, серой, мышьяком, селеном. Размеры частиц самородного серебра и серебросодержаших соединений варьируют от 2 до 10-16 мкм. Валовые содержания элементов БМ коррелируют с количеством и размерами частиц конкретного металла, особенно это очевидно для серебра (1.7 г/т более 5000 шт.). Частицы платины и палладия имеют мелкие размеры 2-6 мкм. Максимальное число частиц, содержащих Os, обнаружены в пробах 38/17 и 28/17 интенсивно милонити-

D	Количество частиц															
Элементная	иликтинская свита					хулуртуйская свита										
ассоциация	64/15	37/17	28/17	43/17	68/15	72/15	26/17	30/17	38/17	78/151	78/153	9/13	19/13	32/14	29/14	12/13
A11	, 	2	_	, 	2	1	3	13	, 	2	,	, 2	2	, 1	,	3
Ag	137	258	106	295	175	258	400	262	308	277	314	268	513	172	270	405
Ir	5	3	1	10	7	4	2	2	7	1	3	10	2	4	5	3
Os	—	6	25	_	6	5	4	3	29	1	7	12	1	3	_	15
Pd	31	36	38	39	36	34	35	29	41	34	37	46	38	43	42	41
Pt	34	26	29	26	21	15	30	11	25	24	31	21	24	21	32	39
Rh	60	48	30	44	48	48	43	63	57	58	48	52	63	53	55	77
Ru	25	27	18	26	26	40	32	63	28	14	17	16	19	13	13	24
Ag–Os	_	2	-	-	-	-	1	—	9	—	2	1	—	1		2
Ag-Pd	2	1	1	3	1	2	5	_	2	1	5	1		1	4	/
Ag-Pl	2	1	1	3	2	4	4		1	1	1	2 2	4	2	2 4	2
$Ag = R_{11}$	$\frac{2}{2}$	1	1	5	5	3 4	1	7	1	1	1	2	2	2 1	4	3
Rh_Ru		_	_			3		5	_	_	1			-	_	_
Ag-Fe	35	81	52	91	36	77	38	64	51	51	82	52	76	32	19	30
Ag-Mo	26	63	33	106	48	43	84	42	50	97	53	143	288	86	116	182
Ag-Sn	20	48	18	32	24	48	107	30	62	56	52	21	73	43	58	43
Os–Mo	—	_	8	_	1	5	1	_	8	_	_	1	_	2	1	3
Pd-Fe	7	10	19	11	13	5	5	10	7	4	8	12	7	9	3	4
Pd-Mo	5	1	7	7	13	5	5	2	2	15	5	3	7	2	14	4
Rh–Mo	10	3	6	12	13	5	6	4	5	14	2		11	5	19	3
Pd-Sn	8	5	l	2	7	2	4	6	7	4	6	4	11	6	6	5
Pt-Fe	3 5	2	5	9	4	3	5	/	/	4	3	6	2	4	6	2
Pl-MO Ph Eq	5 7	11	0 7	0	15	2	1	$\frac{1}{24}$	1	9	2	10	7	1	5	3
Ru_Fe	4	11	4	5	10	14	1	14	3	0 4	8 4	10	3	5	0	4
R_{II} –Mo	5	2	3	7	8	8	1	5	2	9	2	4	3	2	5	2
Pt-Sn	3	1	2	2	2	1	1	2	3	6	5	1	2	4	3	3
Rh-Sn	5	7	7	5	2	7	14	5	5	8	2	8	7	7	13	11
Ru–Sn	3	6	2	2	3	6	3	3	3	1	4	4	3	1	2	_
Ag-Ni	8	38	10	35	26	32	46	26	21	38	49	140	228	43	99	115
Pd–Ni	2	1	1	3	1	7	2	_	3	7	9	3	3	—	7	_
Rh–Ni	3	1	4	2	10	6	4	2	1	4	4	3	2	—	8	1
Ru–Ni	1		3	_	1	5	3	1	_	1	3	~	-		2	
Ag-Pb	6	24	4	9	8	41	22	52	9	/	28	25	35	18	10	21
Pu-Po Dh Dh	5	4	2	2	2	3	4	8 12	1	_	5	2	4	10	2	2
R_{11} Pb	5	1	2	1	1	4	2	13	1	_	5) 1	2	1	1	2
Ag-S	41	123	45	111	57	134	171	121	80	72	128	74	163	40^{2}	73	135
Os–S	_	2	8	_	8	2	3	2	11	1	4	5	_	_	_	4
Pd-S	10	13	13	18	10	16	10	15	16	14	14	13	10	11	14	16
Pt-S	7	10	8	16	4	11	15	9	18	7	13	10	12	9	12	10
Rh–S	12	24	17	20	22	19	21	42	18	18	18	15	14	9	16	21
Ru–S	8	15	7	6	5	18	13	28	16	8	7	10	6	5	6	6
Au–Fe–S	1	_	_	1	_	1	_	5	1	1	_	2	1	_	_	1
Ag-Fe-S	17	36	30	46	20	38	27	55	41	25	50	44	35	20	18	14
Pd-Fe-S	4	2	6		2	2	3	3	/	2	67	6	6	3	3	2
$\Gamma I - \Gamma C - S$ Rh Ee S	2 1	3 1	11	4 0	25	2	6	د 10	17	5 1	6	5 5	4	7	5	2
Ru_Fe_S	2	-+ 			2	6	1	17	2	7 2	6	5	2	/	2	1
Ag-Se	3	16	11	25	15	16	34	13	15	17	10	7	42	7	25	38
Pd–Se	1	3	_	4	6	3	7	1	6	3	2	1	7	1	2	2
Pt-Se	_	3	3	4	2	3	8	_	_	2	3	3	2	2	3	3
Rh–Se	2	5	3	6	1	6	8	3	5	11	1	3	3	_	7	5
Ag–S–As	_	51	—	1	1	2	4	85	37	—	3	—	—	1	—	1
Ag-S-Se	1	12	10	25	6	14	26	23	20	15	11	13	35	1	13	42

Таблица 3. Некоторые элементные ассоциации с наибольшим числом частиц-носителей БМ, зарегистрированные методом САЭС, в пробах иликтинской и хулуртуйской свит

Примечания. Прочерк "-" - частицы указанного состава не найдены.

зированных углисто-кварц ± хлорит-серицитовых сланцев иликтинской свиты с окварцеванием и сульфидизацией.

Валовые содержания и размеры частиц иридия, осмия, родия и рутения методом САЭС не определены из-за отсутствия градуировочных образцов состава адекватного пробам. По предварительным оценкам средние диаметры частиц самородных Ir, Os, Rh и Ru составляют 2–4 мкм.

В углистых сланцах сарминской серии байкальского выступа Сибирского кратона (Западное Прибайкалье) методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии определены валовые содержания золота, серебра, палладия и платины. Уровень содержания золота (0.013 до 0.79 г/т) в 16 исследованных пробах соответствует или выше среднего содержания золота в черных сланцах мира — 0.0085-0.04 г/т (Wedepohl, 1967; Ketris, Yudovich, 2009). Содержания платины (0.004-0.1 г/т) в углеродсодержащих пробах варьируют от близких к средним в литосфере (0.005 г/т), в сравнении с данными (Wedepohl, 1967), до повышенных. Палладий во всех проанализированных пробах характеризуется пониженными содержаниями (0.0015-0.008 г/т) при средних содержаниях в литосфере 0.01 г/т (Wedepohl. 1967).

Методом САЭС в 17 пробах пород сарминской серии найдены и установлен элементный состав около 380 тыс. частиц редких минеральных фаз, более 18% из которых содержат БМ. Найдены частицы золота, серебра и всех элементов платиновой группы в виде самородных металлов, их двойных и тройных интерметаллидов друг с другом и неблагородными металлами, сульфидов, арсенидов, селенидов и сульфосолей. Аналогичные ассоциации типичны для черных сланцев Сухого Лога, Ленский золоторудный район (Дистлер и др., 1996, Лаверов и др., 1997; Васильева и др., 2018). Наиболее многочисленным оказался список зарегистрированных частиц серебра в разных элементных ассоциациях. Интерметаллид Ag-Rh найден во всех исследованных пробах обеих свит. Наименьшее число моноэлементных частиц и интерметаллических соединений зарегистрировано для частиц, содержащих Au, Ir и Os. Однако списки элементных ассоциаций частиц-носителей каждого благородного металла для разных свит совпадают только на 40-70%, что, вероятно, обусловлено отличием хулуртуйской свиты от иликтинской по валовым содержаниям углерода (увеличение в 2.8 раза) и железа (уменьшение в 2.5 раза).

В углисто-кварц-серицитовых сланцах иликтинской свиты более распространены ассоциации БМ в виде сульфидов, селенидов арсенидов Fe, Cu, Pb, Zn и т.д. Золото преобладает в самородном виде. В целом низкие содержания Au в контактовой полосе гранитов приморского комплекса на участке р. Курга и в верховьях руч. Миндей, позволяют рассматривать его лишь как зону рассеянной минерализации, где в приконтактовой области углистых сланцев иликтинской свиты и гранитов установлены зоны сульфидизации и окварцевания.

В деформированных углеродизированных, хлоритизированных диабазах и в углисто-кварцмусковитовых динамосланцах вблизи выходов диабазов в южной части Хулуртуйского тектонического блока золотые частицы и соединения с ним найдены реже, чем в углистых кварц-мусковитовых сланцах иликтинской свиты. В тоже время Ag-Rh-Ru-Pt-Pd минерализация в динамосланцах более представительна по валовому содержанию Ag, Pd и Pt и числу частиц БМ. В динамосланцах Хулуртуйского блока на первые позиции в рядах элементных ассоциаций выходят интерметаллические соединения с Ті, Сг, Ni. Повышенные содержания и число частиц платины положительно коррелируют с содержанием элементарного углерода в исследуемом материале.

Осадконакопление и метаморфизм в иликтинской свите сопровождались сингенетической углеродизацией. Источниками самородных элементов в этих породах могли быть с одной стороны биотит, замещаемый мусковитом, с другой разрушающаяся в процессе метаморфизма биомасса черных сланцев. Участие биогенного вещества в формировании углистых сланцев иликтинской свиты подтверждено изотопным составом углерода δ¹³С от – 24.15 до – 27.72‰ (Савельева и др., 2019). Кроме того, известно много подтвержденных примеров концентрирования благородных и других металлов металлоорганическими соединениями при активной роли микроорганизмов. (Буслаева, Новгородова, 1989; Баранова и др., 1991; Ханчук и др., 2009; Развозжаева и др., 2011; Развозжаева, 2015). Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными данными (Юдович и Кетрис, 1991; Варшал и др., 1995, Немеров и др., 2010 и др.), где в объектах черносланцевого типа отмечена связь благороднометальной минерализации с углеродным веществом, которое оказывает влияние на формирование, сорбирование, перенос и переотложение полезных компонентов.

Метаморфические и магматические породы Хулуртуйского блока фундамента Сибирской платформы претерпели наложенные деформации, сопровождавшиеся воздействием флюидов, из которых отлагался самородный углерод. Присутствие углеводородных радикалов в УВ динамосланцев позволяет предполагать, что отложение самородных углерода и металлов происходило из флюида, содержащего в значительном количестве углеводороды. По сравнению с УВ

иликтинской свиты, значения изотопного состава углерода δ^{13} С которого близки к изотопному составу живой биомассы, углерод динамосланцев Хулуртуйского блока более изотопно-лёгкий (Савельева и др., 2019). Он имеет значения изотопного состава углерода δ^{13} С от -29.35 до -31.58‰, присущие жидким углеводородам нефти и битумов, которые встречаются в изверженных породах (Галимов, 1973; Руденко, Кулакова, 2006). Углеролизация в линамосланцах Хулуртуйского блока является эпигенетической, выполняет транспортную функцию для металлов и участвует в перераспределении и отложении полезных компонентов в интенсивно деформированных участках. В отличие от иликтинской свиты, углеродизация в динамосланцах Хулуртуйского блока сопровождалась дополни-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

тельным привносом элементов платиновой группы

из глубинного источника флюида.

Для изучения пород сарминской серии, наряду с традиционно применяемыми методами химического и рентгеновского микрозондового анализов, использован метод дуговой сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС), который позволил определить валовые содержания золота, серебра и элементов платиновой группы, а также оценить количество, размер и элементный состав частиц, содержащих-БМ и другие металлы. Полученная информация может быть полезна для исследователей и геологов-производственников, занимающихся прогнозом и поисками благороднометального оруденения в черносланцевых толщах.

Результаты минералого-геохимических исследований свидетельствуют о сингенетичном характере углеродной и благороднометальной минерализаций в филлитовидных хлорит-серицитовых сланцах иликтинской свиты. Метаморфические и магматические породы Хулуртуйского блока претерпели наложенные деформации и внедрение углеводородных флюидов. Очевидно, что при тектоническом преобразовании углеродсодержащих осадочных метаморфических пород сарминской серии, сопровождающимся деформациями, разрушением/растворением и перекристаллизацией минералов, углеродная составляющая пород играла важную роль в перераспределении золота и других БМ с обогащением ими отдельных участков. Ассоциация самородных металлов и интерметаллических соединений с углеродным веществом указывает на восстановительную обстановку минералообразования, что согласуется с выводом (Савельева и др., 2019) о присутствии углеводородов во флюиде.

По сравнению с месторождениями Ленского золотоносного района, где выделяют прожилко-

во-вкрапленные кварц-сульфидные руды, залегающие в черносланцевых толщах — Сухой Лог, Голец Высочайший, Чертово Корыто, Западное и другие (Буряк, Хмелевская, 1997; Буряк, 2000; Вуд, 2006; Карпенко и др., 2008; Дистлер и др., 1996, 2003; Жмодик и др., 2008; Тарасова, 2016), углеродсодержащие породы Западного Прибайкалья в целом обеднены благородными металлами, но сопоставимы с ним по типу благороднометального оруденения.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов: Программа ФНИ IX.130, проект № 0346-2019-0003 при частичной поддержке РФФИ, проект № 17-05-00819 и интеграционного проекта ИНЦ СО РАН, блок 1.4; Программа IX.130.3, проект № 0350-2019-0032.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баранова Н.М., Варшалл Г.М., Велюханова Т.К. (1991) Комплексообразующие свойства природных органических веществ и их роль в генезисе золоторудных месторождений. *Геохимия*. (12), 1799-1804.

Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И. (1989) Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества. М.: Недра, 1989, 151 с.

Буряк В.А. (1966) Генетические особенности золотосульфидной минерализации центральной части Ленской золотоносной провинции. Вопросы генезиса и закономерности размещения золотого оруденения Дальнего Востока. М.: Наука, 66-100.

Буряк В. А., Хмелевская Н. М. (1997) Сухой Лог – одно из крупнейших золоторудных месторождений мира (генезис, закономерности размещения оруденения, критерии прогнозирования). Владивосток: Дальнаука, 156 с.

Буряк В.А. (2000) Проблема генезиса черносланцевых толщ и развитого в них золотого, золотоплатинового и прочих видов оруденения. *Тихоокеанская геология*. **387**(4), 512-515.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В. (2012) Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **78**(1 (II)), 14-24.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. (2018) Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии. *Геология и геофизика.* **59**(8), 1238-1253.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Корочанцев А.В., Тобелко К.И., Галузинская А.Х., Ахманова М.В. (1995) О связи сорбционной ёмкости углеродистого вещества пород по отношению к благородным металлам с его структурой. *Геохимия*. (8), 1191-1198.

Вуд Б.Л., Попов Н.П. (2006) Гигантское месторождение золота Сухой Лог (Сибирь) *Геология и геофизика*. **47**(3), 315-341.

Винокуров М.А., Суходолов А.П. (1999) Экономика Иркутской области: в 2-х т. Иркутск: Изд-во ИГЭА: Изд-во ОАОНПО "Облмашинформ", 312 с.

Галимов Э.М. (1973) Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 384 с.

Дистлер В.В., Митрофанов М.А., Немеров В.К., Коваленкер В.А., Мохов А.В., Семейкина Л.К., Юдовская М.А. (1996) Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог (Ленский золоторудный район). Геология рудных месторождений. **38**(6), 467-484.

Дистлер В.В., Юдовская М.А. Развозжаева ЭА. (2003) Новые данные по платиновой минерализации золотых руд месторождения Сухой Лог (Ленский золоторудный район). ДАН. 393(4), 524-527.

Коновалов И.В. (1991) Эволюция метасоматических образований и золотоносность кварцевых жил одного из районов Западного Прибайкалья. *Метасоматические процессы в докембрийских толщах*. С.-Пб.: Наука, 178-196.

Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С. (2008) Золотоконцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). Новосибирск: Академическое издательство "ГЕО", 304 с.

Карпенко И.А., Черемисин А.А., Куликов Д.А. (2008) Морфология, условия залегания и внутреннее строение рудных тел на месторождении Сухой Лог. *Руды и металлы.* (2), 11-26.

Лаверов Н.П., Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К., Коваленкер В.А., Мохов А.В., Семейкина Л.К., Юдовская М.А. (1997) Платина и другие благородные металлы в рудах месторождения золота Сухой Лог. ДАН. **355**(5), 664-668.

Мац В.Д., Ефимова И.М., Кульчицкий А.А. (2010) Древние долины Западного Прибайкалья (история формирования). *Геоморфология*. (2), 91-101.

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*. (5), 729-747.

Развозжаева Э.А. (2015) Геохимия углерода и благородных металлов в осадочно-метаморфических комплексах складчатого обрамления Сибирской платформы. Новосибирск: Издательство "Гео", 135 с. Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Таусон В.Л., Будяк А.Е. (2011) Формы золота в геополимерах углеродистых сланцев (Патомское нагорье, Восточная Сибирь) *Геохимия.* (9), 998-1004.

Razvozzhaeva E.A., Spiridonov A.M., Tauson V.L., Budyak A.E. (2011) Modes of gold occurrence in carbonaceous shales at the Patom highland, Eastern Siberia *Geochem. Int.* **49** (9), 942-948.

Руденко А.П., Кулакова И.И. (2006) Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 68-83.

Савельева В.Б., Данилова Ю.В., Шумилова Т.Г., Иванов А.В., Данилов Б.С., Базарова Е.П. (2019) Эпигенетическая графитизация в фундаменте Сибирского кратона – свидетельство миграции обогащенных углеводородами флюидов в палеопротерозое ДАН. **486**(2), 217-222.

Савельева В.Б., Демонтерова Е.И., Данилова Ю.В., Базарова Е.П., Иванов А.В., Каменецкий В.С. (2016) Новый карбонатитовый комплекс в Западном Прибайкалье (юг Сибирского кратона): минеральный состав, возраст, геохимия и петрогенезис. *Петрология*. (3), 292-324.

Тарасова Ю.И. (2016) Вещественный состав руд и пород месторождения Чертово Корыто, Восточная Сибирь. Металлогения древних и современных океанов-2016. От минералогенеза к месторождениям. Миасс: ИМин УрО РАН, (22), 192-196.

Устинов В.И., Рыбаков В.Г. (1983) К стратиграфии нижнего протерозоя центральной части Западного Прибайкалья. Стратиграфия докембрия региона Средней Сибири. Л.: Наука, 60-67.

Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А., Коновалова Н.С. (2009) Тонкодисперсные золото и платиноиды в графитовых сланцах Буреинского массива новый тип благороднометалльного оруденения на Дальнем Востоке России. Горный информ.-аналит. бюлл. М.: МГУ (5), 9-18.

Юдович Я.З., Кетрис М.П. (1991) Основные закономерности геохимии черных сланцев. Сыктывкар: Геонаука, 110 с.

Ketris M.P., Yudovich Ya.E. (2009) Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal Geology*. **78**(2), 135-148.

Wedepohl K.H. (1967) Geochemie (Sammiung Göschen, Bd 1224-1224a/1224b), 220 p.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ СКАНДИЯ В ПРОФИЛЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

© 2021 г. В.А. Копейкин*

Ухтинский государственный технический университет Россия, ул. Первомайская, 13, Ухта, 169300 Республика Коми, Россия

*e-mail: vkopeikin@ugtu.net Поступила в редакцию 15.05.2020 г. После доработки 22.06.2020 г. Принята к публикации 23.06.2020 г.

Представлены авторские и литературные данные по стандартной свободной энергии 31 иона и комплекса скандия в водном растворе. Методом физико-химического моделирования на ЭВМ по программе "Селектор" выполнен анализ поведения скандия в процессе выветривания филлитовидных сланцев. Содержание Sc в сланцах аналогично его среднему содержанию в земной коре и равно 10^{-3} вес. %. Установлено, что в профиле выветривания скандий в растворе представлен практически только одним гидроксокомплексом – Sc(OH)₃⁰. Содержание растворенного скандия контролируется растворимостью его оксида – Sc₂O₃ и фосфата – ScPO₄ и меньше 10^{-9} моль/л.

Ключевые слова: скандий, оксид скандия – Sc₂O₃, фосфат – ScPO₄, $\Delta G^{\circ}_{f(298)}$ Дж/моль, Sc(OH)⁰_{3(p-p)}, моделирование, ЭВМ, селектор, профиль выветривания DOI: 10.31857/S0016752521030067

введение

Скандий (Sc) — (от латинского слова Scandia) Скандинавия, предсказан Д.И. Менделеевым в 1870 году как эка-бор. Открыл скандий в 1879 г. шведский химик Ларс Фредерик Нильсон.

Среднее содержание скандия в земной коре 10, в каменных метеоритах 6, в породах: ультраосновных – 5, основных – 24, средних – 2.5, кислых – 3 ррт. (Ярошевский, 2006). Содержание Sc в морской воде 0.04 мкг/л.

Основоположник геохимии России, Владимир Иванович Вернадский (1908) указал на эту необычную особенность скандия — большое содержание в земной коре и отсутствие самостоятельных скандиевых минералов. Он также указал на возможную концентрацию скандия во вторичных продуктах выветривания.

Среднее содержание скандия в бокситах (Броневой и др., 1983) 3 г/т. По сравнению с исходным субстратом в бокситах скандия больше – первые граммы на тонну. Для бокситов Среднего Тимана характерно повышенное содержание редкоземельных металлов, которые предположительно осаждаются на глинистой фракции (Лихачев, 1993).

Представлен одним стабильным изотопом ⁴⁵Sc. Это мягкий, серебристо-белый металл с желтым оттенком. Радиус атома 160.6 пм. Типичный ион — Sc³⁺ (радиус 83 пм). Отмечается совершенный изовалентный изоморфизм с другими лантаноидами, с иттрием, с Zr⁴⁺ (87 пм) и Hf⁴⁺ (84 пм); несовершенный изовалентный — с Al³⁺ (57 пм), Fe³⁺ (67 пм); несовершенный гетеровалентный с Mg²⁺ (78 пм), Fe²⁺ (82 пм). Размеры ионов (пикометры) по Эмсли Дж., (1993).

Скандий один из самых дорогих металлов (стоимость 1 гр. чистого скандия сравнима с ценой платиноидов и золота). Причина — отсутствие его промышленных месторождений. Это очень рассеянный литофильный элемент, с большим трудом извлекаемый из пород. Добывается в основном из гранитных пегматитов, вольфрамитовых грейзенов. Получается при переработке бокситов и руд W, Sn, Ti, U, Zr. Главный минерал — тортвейтит (Sc₂Si₂O₇), довольно редок, но более сотни минералов содержат изоморфный скандий (от 0.001 до 0.4%) — вольфрамит, бефанамит, баццит, эвксенит, давидит, самарскит, ортит, циркон, касситерит.

Одной из первых работ, посвященных геохимии, минералогии и генетическим типам месторождений скандия, это работа Борисенко (1961). В ней отмечалось рассеяние скандия в земной коре и предсказаны возможные источники скандия, такие, как зола каменных углей, железистые бок-

Лиганд/ <i>pi</i> n ^o	$\Delta G^{ m of}_{(298.15)},$ Дж/моль	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0
OH-	-157262	9.70	8.60	7.60	4.9
SO_{4}^{2-}	-744459	4.35	2.82	0.59	—
HCO ₃	-586870	2.00	1.53	0.84	_
CO ₃ ^{2–}	-527983	10.1	5.49	_	_
Cl-	-131290	1.95	0.14	-0.56	-1.6
F	-281751	7.03	6.04	4.14	2.86
NO_3^-	-43522	0.9	-0.87	_	_
$S_2O_3^{2-}$	-522582	4.0	_	_	_

Таблица 1. Значения pi_n^{o} диссоциации лигандов Sc³⁺ при 25°C и 1 бар

ситы, обогащенные костными остатками рыб осадочные породы.

При переработки каменных углей на жидкое топливо (бензин) можно извлекать скандий, поэтому следует ожидать увеличение его производства. Согласно принятой в РФ типизации химических элементов твёрдых топлив, скандий относится к ценным и потенциально ценным химическим элементам (Юдович, Кетрис, 2006).

Микродобавка оксида скандия в управляющие стержни атомных реакторов применяется в качестве весьма эффективного замедлителя нейтронов. Сегодня в РФ скандий над используется только в оборонной промышленности.

Для выяснения причин накопления скандия в бокситах, с помощью программного комплекса "Селектор" (Чудненко, 2010) было проведено физико-химическое моделирование поведения скандия в процессе выветривания.

На основании опубликованных данных об окислительно-восстановительных потенциалах соединений скандия в водном растворе и констант ступенчатой диссоциации с различными лигандами (табл. 1), автором вычислены значения стандартной энергии Гиббса — $\Delta G_{(298.15)}^{of}$ Дж/моль для 31 иона и комплекса скандия (табл. 2). В качестве твердых минеральных фаз скандия рассматривались Sc₂O₃, Sc(OH)₃, ScPO₄, ScPO₄ · 2H₂O. Бромидные, иодидные, роданидные, цианидные и другие ионы скандия, отсутствующие в профиле выветривания, не учитывались.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Цель данной работы — выяснить, какие минералы и ионы скандия существуют в профиле выветривания. Моделирование проводилось при 25°С и 0.1 МПа.

Анализ поведения скандия в процессе выветривания проведен на основе литературных и авторских данных по величинам стандартной энергии Гиббса для 32 иона и комплекса скандия.

Свободная энергия иона $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$ Sc $_{(p-p)}^{3+} = -586597$ Дж/моль рекомендована (Shock, Helgeson, 1988). Это значение мы принимаем за основу дальнейших вычислений.

Величину стандартного электродного потенциала скандия в водных растворах (при 25°C, 0.1 МПа) получим из реакции

$$Sc^{3+} + 3e = Sc \tag{1}$$

по уравнению

$$E^{\circ} = -\Delta_{\rm f} G^{\circ}_{\rm R} / n \,\mathrm{F}\,, \qquad (2)$$

где свободная энергия реакции $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} = 586597 \, \text{Дж/моль}, n - число участвующих в ре$ акции электронов - 3, F - число Фарадея, равное $96487 \, \text{Дж/вольт × экв}). E^{\circ} = -2.027 \, \text{Вольт.}$

Лурье (1989), Крайнов и др., (2012, далее КРШ), рекомендуют константы pK_n^0 ступенчатой диссоциации разных лигандов (сульфатов, оснований, карбонатов, гидрокарбонатов и других) для иона скандия (Sc³⁺) в водном растворе (табл. 1). Эти константы весьма близки к экспериментальным, например для сульфатов Sc³⁺ pK_1^0 рекомендуемое равно 4.35, а экспериментальное 4.40; pK_2^0 рекомендуемое 2.82, а экспериментальное 1.97 (Smith, Martell, 1978; Turner et al., 1981).

Диссоциация сульфата скандия по первой ступени протекает по реакции:

$$\operatorname{Sc}(\operatorname{SO}_{4})^{+}_{(p-p)} = \operatorname{Sc}^{3+}_{(p-p)} + \operatorname{SO}^{2-}_{4(p-p)}, \ pK^{0}_{1} = 4.35.$$
 (3)

Отсюда для $Sc(SO_4)^+_{(p-p)}$ получаем значение $\Delta G^{of}_{(298,15)} = -1355881 Дж/моль.$

Диссоциация сульфата скандия по второй ступени:

$$Sc(SO_4)^{-}_{2(p-p)} = Sc(SO_4)^{+}_{(p-p)} + SO_{4(p-p)}^{2-},$$

$$pK_2^0 = 2.82.$$
(4)

Значение свободной энергии $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$ иона $\operatorname{Sc(SO_4)}_{2(p-p)}^- = -2116434 \, \text{Дж/моль}.$

Ион, соединение	$\Delta G_{(298.15)}^{ m of}$, Дж/моль	Ион, соединение	ΔG ^{of} _(298.15) , Дж/моль	Ион, соединение	$\Delta G^{ m of}_{(298.15)},$ Дж/моль
H ₂ O _(ж)	-237141	ScOH ²⁺ _(p-p)	-799217	$ScC_2O^+_{4(p-p)}$	-1301851
Sc ³⁺ _(p-p)	-586597	$Sc(OH)^+_{2(p-p)}$	-1005559	$Sc(C_2O_4)_{2(p-p)}^{-}$	-2003508
$\mathrm{ScSO}^+_{4(p-p)}$	-1355881	$Sc(OH)^0_{3(p-p)}$	-1206194	$Sc(C_2O_4)^{3-}_{3(p-p)}$	-2685500
$Sc(SO_4)_{2(p-p)}^-$	-2116434	$Sc(OH)_{4(p-p)}^{-}$	-1391420	$Sc(C_2O_4)_{4(p-p)}^{5-}$	-3351174
$Sc(SO_4)^{3-}_{3(p-p)}$	-2864260	$Sc(OH)^{2-}_{5(p-p)}$	-1577788	OH ⁻ _(p-p)	-157262
$ScS_2O^+_{3(p-p)}$	-1132011	$Sc(OH)^{3-}_{6(p-p)}$	-1771004	$CO_{3(p-p)}^{2-}$	-527983
$ScCl^{2+}_{(p-p)}$	-729016	ScCO ⁺ _{3(p-p)}	-1172221	HCO _{3(p-p)}	-586870
$ScCl^+_{2(p-p)}$	-865728	$Sc(CO_3)_{2(p-p)}^{-}$	-1731535	$\mathrm{SO}_{4(\mathrm{p-p})}^{2-}$	-744459
ScCl ⁰ _{3(p-p)}	-993822	ScHCO ²⁺ _{3(p-p)}	-1184881	$H_2PO_{4(p-p)}^-$	-1289885
$ScCl_{4(p-p)}^{-}$	-1115981	$Sc(HCO_3)^+_{2(p-p)}$	-1780483	$HPO_{4(p-p)}^{2-}$	-1286161
$Sc(NO_3)^{2+}_{(p-p)}$	-635255	$Sc(HCO_3)^0_{3(p-p)}$	-2372147	$C_2O_{4(p-p)}^{2-}$	-668879
$Sc(NO_3)^+_{2(p-p)}$	-672812	$\mathrm{ScF}^{2+}_{(p-p)}$	-908468	NO _{3(p-p)}	-43522
$Sc(H_2PO_4)^{2+}$	-1738243	$\mathrm{ScF}^+_{2(p-p)}$	-1224689	$F^{-}_{(p-p)}$	-281751
$Sc(HPO_4)^+_{(p-p)}$	-1730712	$\mathrm{ScF}^{0}_{3(p-p)}$	-1530067	Cl ⁻ _(p-p)	-131290
Sc ₂ O _{3 кр.}	-1818927	$ScF_{4(p-p)}^{-}$	-1828140	ScPO ₄ · 2H ₂ O ster- retit (кольбекит)	-2194026
Sc(OH) _{3 кр.}	-1242648	ScPO _{4 кр.}	-1753096	Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (СО ₃) _{кр.} апатит-СО ₃	-12959748

Таблица 2. Значения стандартной свободной энергии Гиббса $\Delta G_{(298,15)}^{of}$ Дж/моль для соединений скандия

Диссоциация сульфатов скандия по третьей ступени:

$$Sc(SO_4)_{3(p-p)}^{3-} = Sc(SO_4)_{2(p-p)}^{-} + SO_{4(p-p)}^{2-},$$

$$pK_3^0 = 0.59.$$
(5)

Величина свободной энергии $\Delta G^{\text{of}}_{(298.15)}$ иона $\operatorname{Sc}(\operatorname{SO}_4)^{3-}_{3(p-p)} = -2864260 \, \operatorname{Дж/моль}.$

По данным Комиссаровой (2001) для реакции

$$ScS_2O^+ = Sc^{3+} + S_2O_3^-$$
 (6)

значение pK_1^0 диссоциации иона $ScS_2O_{3(p-p)}^+$ равно 4.

Свободная энергия $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$ ScS₂O_{3(p-p)} = -1132011 Дж/моль.

Карапетьянц (1965) и Киреев (1970) предложили методы сравнительного расчета физико-химических свойств химических веществ. В основу расчетов положено предположение о равномерном изменении этих свойств. Поэтому следует

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

ожидать, что изменение констант ступенчатой диссоциации скандия для фтора и хлора должны иметь сходство. Уравнение аппроксимации для фторидов скандия (табл. 1) Y = -1.441X + 8.62, достоверность аппроксимации $R^2 = 0.9865$. Для хлоридов скандия (КРШ, 2012) уравнение аппроксимации Y = -0.907X + 2.195, достоверность аппроксимации $R^2 = 0.8959$. Обращает на себя внимание превышение значения константы *pK*₂ = = 0.95 над первой константой ($pK_1 = 0.92$), тогда как величина *pK*₂ не должна её превышать. Если не учитывать это значение $pK_2 = 0.95$, то уравнение аппроксимации для хлоридов скандия У = = -1.278X + 3.575, достоверность аппроксимации $R^2 = 0.941$. Поэтому мы приняли значение $pK_1 =$ = 1.95 по рекомендации Лурье (1989), а остальные по КРШ (2012). С учетом этой поправки уравнение аппроксимации для хлоридов скандия У = = -1.216X + 3.225, достоверность аппроксимации $R^2 = 0.9935$, тогда значение pK_2 равно 0.14.

В справочнике "Термические константы веществ" (ТКВ) приведены значения свободной энергии ионов фосфатов скандия и фосфорной кислоты: $\Delta G_{(298.15)}^{of}$ Sc $_{(p-p)}^{3+}$ = -583877 Дж/моль, $\Delta G_{(298.15)}^{of}$ ScH $_2PO_{4(p-p)}^{2+}$ = -1735523 Дж/моль, $\Delta G_{(298.15)}^{of}$ ScHPO $_{4(p-p)}^{+}$ = -1727992 Дж/моль, $\Delta G_{(298.15)}^{of}$ H $_2PO_{4(p-p)}^{-}$ = -1289885 Дж/моль, $\Delta G_{(298.15)}^{of}$ HPO $_{4(p-p)}^{2-}$ = -1286161 Дж/моль.

Shock, Helgeson (1988), КРШ (2012) рекомендуют для ионов фосфорной кислоты величину свободной энергии $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$ H₂PO_{4(p-p)}⁻ = -1130266 Дж/моль и $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$ HPO_{4(p-p)}²⁻ = -1089136 Дж/моль.

Диссоциация фосфатов скандия протекает согласно реакциям (7) и (8):

$$ScH_2PO_4^{2+} = Sc^{3+} + H_2PO_4^{-},$$
 (7)

$$ScHPO_4^+ = Sc^{3+} + HPO_4^{2-}$$
. (8)

 $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$ реакции (7) равна —138239 Дж/моль, реакции (8) —142046 Дж/моль.

Согласно принятым нами за основу данным (Shock, Helgeson (1988), КРШ (2012), $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$ ScH₂PO_{4(p-p)}²⁺ = -1738243 Дж/моль и $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$ ScHPO_{4(p-p)}⁺ = -1730712 Дж/моль.

Свободная энергия $Sc(NO_3)_{(p-p)}^{2-} = -33179 Дж/моль (TKB), включает в себя свободную энергию иона <math>NO_{3(p-p)}^{-}$, равную –111420 Дж/моль (Наумов и др., 1971). Однако Карпов и др. (1996) считают эту величину ошибочной и рекомендуют значение $\Delta G_{(298.15)}^{of} NO_{3(p-p)}^{-} = -43522 Дж/моль и <math>\Delta G_{(298.15)}^{of} HNO_{3(p-p)}^{0} = -35363 Дж/моль. С учетом этой поправки нами приняты величины <math>\Delta G_{(298.15)}^{of}$ для $Sc(NO_3)_{(p-p)}^{2+} - 635255 Дж/моль и для <math>Sc(NO_3)_{2(p-p)}^{2+} - 673812 Дж/моль.$

Значения констант ступенчатой диссоциации оснований скандия взяты по КРШ (2012) ($pK_1^0 = 9.70$, $pK_2^0 = 8.60$, $pK_3^0 = 7.60$), а для других реакций ($pK_4^0 = 4.9$, $pK_5^0 = 5.1$ и $pK_6^0 = 6.3$) по данным Иванова–Эмин и др. (1970).

Используя принятые нами значения $\Delta G^{\rm of}_{(298.15)}$ для Sc $^{3+}_{\rm (p-p)}$ –586597 Дж/моль и $\Delta G^{\rm of}_{(298.15)}$ ОН $^-_{\rm (p-p)}$ –157262 Дж/моль, получаем следующие значения $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$ для $\operatorname{Sc}(\operatorname{OH})_{(p-p)}^{2+}$ –799227 Дж/моль, для $\operatorname{Sc}(\operatorname{OH})_{2(p-p)}^{+}$ –1005578 Дж/моль, для $\operatorname{Sc}(\operatorname{OH})_{3(p-p)}^{0}$ –12062221 Дж/моль, для $\operatorname{Sc}(\operatorname{OH})_{4(p-p)}^{-}$ –1391430 Дж/моль, для $\operatorname{Sc}(\operatorname{OH})_{5(p-p)}^{2-}$ –1577788 Дж/моль и –1771004 Дж/моль для $\operatorname{Sc}(\operatorname{OH})_{5(p-p)}^{3-}$.

Подобным образом вычислены величины свободных энергий карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов и фторидов скандия (табл. 2). Свободная энергия твердых фаз скандия – Sc_2O_{3kp} , $Sc(OH)_{3kp}$, $ScPO_{4kp \ N}$ ScPO₄ · 2H₂O взята по данным TKB.

Минеральный состав (вес. %): использованных при моделировании филлитовидных сланцев представлен мусковитом (49.4); хлоритом (18); каолинитом (5); биотитом (6); альбитом (1); кварцем (8.1); магнетитом (2.5); гематитом (2.5); пиритом (2); кальцитом (2); ильменитом (1); флюоритом (0.5); ангидритом (1); апатитами — пять разновидностей (Каржавин, 1981) по 0.2%. Всего $\Sigma = 100\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Выветривания протекает единообразно по любым породам. Это латеритный процесс в условиях жаркого влажного климата.

Смена окислительных условий на восстановительные нами проводилась за счет титрования кислорода атмосферы органическим веществом породы за счет изменения соотношении вода (water) : порода (rock) – [W/R] = 1000 : 1 (p[W/R] = 3)(Копейкин, 2017, 2018, 2020).

Моделировалось взаимодействие 1 кг воды (55.51 моль H_2O) с различным количеством филлитовидных сланцев (далее породы). При взаимодействии минимального количества породы ($10^{-7}-10^{-6}$ моль) с водой (верхней части профиля выветривания, Борисов, Шваров, 1992), все растворимые продукты переходят в раствор и вымываются, а остаются только не растворимые (Sc_2O_3 , гетит и гиббсит). Это зона боксита, существующая вниз по разрезу до соотношения W/R = 4.55 (рис. 1).

Далее в разрезе образуются каолинит, соотношение содержаний SiO_2/Al_2O_3) уменьшается и выходит за пределы бокситового модуля. Здесь гиббсита уже нет и до границы смены окислительных условий на восстановительные наблюдается парагенезис Sc_2O_3 , гетит и каолинит.

Визуально окислительная зона представлена сменой красно-рыжей окраски породы трёхвалентным железом, поскольку в восстановитель-



Рис. 1. Поведение скандия в профиле выветривания филлитовидных сланцев. R – порода, W – вода. *Gbs* – гиббсит, *Gth* – гетит, *Rt* – рутил, *Kln* – каолинит, *Ilt* – иллит, *Py* – пирит, *Sd* – сидерит, Qz – кварц, *Ap* – апатит (сокращенные названия минералов даны по рекомендации Whitney D., Evans B. W. (2010)).

ных условиях железо двухвалентно и входит в состав новообразованных глин (алюмосиликатов).

При израсходовании на процессы окисления растворенного в атмосферных осадках атмосферного кислорода в профиле выветривания создается восстановительная среда. Здесь проходит граница геохимического барьера смены Eh и pH.

В восстановительных условиях профиля выветривания минеральный парагенезис представлен пиритом, сидеритом, доломитом, кварцем, карбонат-апатитом, каолинитом, иллитами. Здесь образуются фосфат скандия, ScPO₄, и Sc₂O₃. Общее содержание скандия в растворе меньше 10⁻⁹ мол/л.

Причиной необычной геохимии скандия — его высокое содержание в земной коре и отсутствие самостоятельных скандиевых минералов (Вернадский, 1908), может быть очень малая растворимость Sc_2O_3 — по всему разрезу профиля выветривания меньше 10^{-9} мол/л (преобладает ион $Sc(OH)_3^0$), а также большое количество образующегося при выветривании гетита. HFeO₂ — гетит является главной составной частью лимонита (гидрогетит) HFeO₂ · аq (Бетехтин, 2007). Все, богатые водой разновидности гётита, являются гидрогелями, содержащими различное количество адсорбированной воды и хорошими сорбентами. Лимонит является гидратированной разновидностью гётита.

В зоне отрицательных значений Eh (восстановительная обстановка), скандий сразу совместно с ионом Fe²⁺ (радиус 82 пм) за счет изоморфизма включается в кристаллическую решетку минералов железа, главным образом в новообразованные при выветривании алюмосиликаты железа и фосфаты.

выводы

Таким образом с помощью физико-химического моделирования удалось подтвердить предположение В.И. Вернадского (1908) о возможности концентрирования скандия во вторичных продуктах выветривания и установить физикохимические причины этого процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бетехтин А.Г. (2007) *Курс минералогии: учебное пособие.* М.: КДУ, 736 с.

Борисенко Д.Ф. (1961) Скандий. Основные черты геохимии, минералогии, генетические типы месторождений. М.: Изд. АН СССР, 130 с.

Борисов М.В., Шваров Ю.В. (1992) Термодинамика геохимических процессов. Учебное пособие. М.: МГУ, 211 с.

Броневой В.А., Зильберминц А.В., Липин В.М., Теняков В.А. (1983) Средние коэффициенты концентрации химических элементов в бокситах. ДАН. **270**(5), 1167-1170.

Вернадский В.И. (1908) К вопросу о распределении скандия. Известія Императорской Академіи Наукъ. 6 серия, том 2. № 17, 1273-1275.

Иванов-Эмин Б.Н., Егоров Л.М., Романюк В.И., Сифорова Е.Н (1970) Константы образования анионных гидроксокомплексов некоторых элементов III группы периодической системы. *Журн. неорганической химии.* **15**(5), 1224-1228.

Карапетьянц М.Х. (1965) Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 404 с.

Каржавин В. К. (1981) Термодинамические величины некоторых фосфатов кальция группы апатита. *Журн. физической химии*, т. **LV**(8). 1933-1936.

Карпов И.К. (1981) Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 248 с.

Карпов И.К, Чудненко К.В., Бычинский В.А., Кашик С.А. (1996) Определение станлартного изобарноизотермического потенциала образования нитратиона по физико-химической модели озера Байкал. *ДАН.* **346**(3), 383-386.

Киреев В.А. (1970) Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 520 с.

Комиссарова Л.Н. (2001) *Неорганическая и аналитическая химия скандия*. М.: Эдиториал УРСС, 512 с.

Копейкин В.А. (2017) Физико-химическая модель поведения олова в профиле выветривания. *Геохимия*. (4), 368-371.

Kopeikin V.A. (2017) Physicochemical Model of Tin Behavior in Weathering Profiles. *Geochem. Int.* **55**(4), 389-392.

Копейкин В.А. (2018) Физико-химическая модель поведения титана в профиле выветривания. Сыктывкар: Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. (10), 35-38.

Копейкин В.А. (2020) Физико-химическая модель поведения серебра в профиле выветривания. *Геохимия*. **65**(6), 618-625.

Kopeikin V.A. (2020) Physicochemical Model of Silver Behavior in Weathering Profiles. *Geochem. Int.* **58**(6), 746-752.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. (2012) Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 672 с. Лихачев В.В. (1993) Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана. Сыктывкар. Коми НЦ УрО РАН. 224 с.

Лурье Ю.Ю. (1989) Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 448 с.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 240 с.

Термические константы веществ. (1965–1979) Справочник. Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Вып. 1–10.

Чудненко К.В. (2010) Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 287 с.

Эмсли Дж. (1993) Элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 256 с. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2006) Ценные элементы-

примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 538 с. Ярошевский А.А. (2006) Распространённость химиче-

ских элементов в земной коре. Геохимия. (1), 54-62.

Yaroshevsky A.A. (2006) Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crast. *Geochem. Int.* **44**(1), 48-55.

Shock E.L., Helgeson H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species in high pressures and temperatures. Correlation algorithms for ionic species and equation of state pedicthions to 5 kb and 1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52** 2), 2009-2036.

Smith R.H., Martell A.E. (1977) *Critical stability constants.* **4**. *N.Y.*–*L*.: Plenum Press. 156 p.

Turner D.R., Whitefield M., Dickson A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **45**(6), 855-881.

Whitney D., Evans B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Mineral.*, **95**, 185-187.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АЛЮМИНОКОПИАПИТА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ КОПИАПИТОВОЙ ГРУППЫ

© 2021 г. Л. П. Огородова^{*a*, *}, Ю. Д. Гриценко^{*a*, *b*}, М. Ф. Вигасина^{*a*}, Д. А. Косова^{*c*}, Л. В. Мельчакова ^{*a*}, Д. А. Ксенофонтов^{*a*}, С. К. Дедушенко^{*c*}

^а Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

^bМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский просп., 18, Москва, 19692 Россия

^сМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

Ленинские Горы, Москва, 11991 Россия *e-mail: logor@geol.msu.ru Поступила в редакцию 21.10.2019 г. После доработки 05.12.2019 г.

Принята к публикации 09.12.2019 г.

Проведено физико-химическое изучение природного основного водного сульфата алюминия и же-

леза — алюминокопиапита состава ($Al_{0.60}Fe_{0.07}^{3+}$) $Fe_{4.00}^{4-}$ [SO₄]_{6.03}(OH)_{1.95} · 19.54H₂O (Блява, Южный Урал, Россия) методами порошковой рентгенографии, инфракрасной и мёссбауэровской спектроскопии, термического анализа. На высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве "Сетарам" (Франция) методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения

определена энтальпия его образования из элементов $\Delta_f H_{el}^0$ (298.15 K) = -11826 ± 58 кДж/моль. Оценены величины стандартных энтропий и энергий Гиббса образования изученного алюминокопиапита и других минералов копиапитовой группы.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия, термический анализ, термохимия, энтальпия образования, алюминокопиапит **DOI:** 10.31857/S0016752521010076

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы копиапита имеют общую формулу $M \operatorname{Fe}_{4}^{3+} [SO_4]_6 (OH)_2 \cdot 20 \operatorname{H}_2 O$, где $M = \operatorname{Fe}^{2+}$, 2/3Fe³⁺, 2/3Al³⁺, Mg, Ca, Zn, Cu. Такие различия в химическом составе способствуют образованию нескольких разновидностей копиапита: ферри-. ферро-, магнезио-, купро-, алюмино- и цинкокопиапита (IMA, 2017). Минералы этой группы, среди которых алюминокопиапит генетически преобладает, имеют широкое географическое распространение. Структура копиапита построена из бесконечных тетраэдрически-октаэдрических цепей состава [Fe₄³⁺(H₂O)₈(OH)₂(SO₄)₆] параллельных плоскости [101], изолированных катионов М, октаэдрически координированных шестью молекулами воды $M(H_2O)_6$, и шести молекул воды, находящихся в интерстициях и связанных с каркасом слабыми водородными связями (Hawthorne et al., 2000). Таким образом, имеющиеся в структуре копиапита двадцать молекул

воды занимают три различные кристаллографические позиции (Wang et al., 2012). Особенности этих позиций воды определяют легкость ее потери при обезвоживании минерала. По данным (Majzlan, Michallik, 2007) копиапиты могут быть разделены на две большие группы в зависимости от ориентации структурных фрагментов. Одна группа (AL) состоит из копиапитов, где $M = Al^{3+}$, Fe²⁺ или Fe³⁺; другая группа (MG) состоит из копиапитов с $M = Mg^{2+}$, Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} . Ферри- и алюминокопиапиты ($Fe^{3+}u Al^{3+}$ в позиции *M*) образуют непрерывную серию твердых растворов, в то время как AL и MG группы копиапитов не образуют между собой непрерывных изоморфных рядов. Копиапиты кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа $P\overline{1}$.

Минералы группы копиапита образуются в гипергенных условиях в районах современной вулканической деятельности (Назарова и др., 2011; Rodrígues, van Bergen, 2017); при химическом выветривании железосодержащих минералов, осо-

бенно сульфидов на колчеданных месторождениях (Хлыбов, Симакова, 2005), окисление которых обычно и приводит к образованию безводных и водных сульфатов, гидроксисульфатов и других соединений. Добыча и переработка сульфидных руд дают значительное количество отвалов, в которых также происходит накопление продуктов окисления сульфидов. В дальнейшем образовавшиеся сульфаты вымываются, создавая кислотные стоки, загрязняющие окружающую среду. Экологические риски, связанные с кислотным дренажом на сульфидсодержащих рудных месторождениях, оценены в работах (Лиманцева и др., 2015; Рыженко и др., 2015) с помощью компьютерного моделирования равновесного состояния многокомпонентной системы H-O-K-Na-Li-Ca-Mg-Fe-Mn-Al-Si-Ti-P-Cl-F-C- S-N-As-Ba-Be-Cd-Co-Cr-Cu-Mo-Ni-Pb-Se-Sr-V-W-Zn-Zr с участием 125 твердых фаз и 190 простых и комплексных частиц в водном растворе с использованием программного комплекса HCh (Шваров, 2008). Моделирование процессов минералообразования при различных температурах и давлениях является в настоящее время практически основным способом изучения истории развития планет Солнечной системы. Так, например, в работе (Marion et al., 2008) было проведено моделирование минеральных равновесий в диапазоне температур от -70 до $+25^{\circ}$ С и давлений от 1 до 1000 бар в системе Na-K-Mg-Ca-Fe²⁺-Fe³⁺-H-Cl-SO₄²⁻-NO₃⁻-OH⁻-HCO₃⁻-CO₃²⁻-CO₂-O₂-CH₄-H₂O, что является геохимической моделью поверхности Марса. При этом были использованы оценочные значения термодинамических величин (энтальпии и энергии Гиббса образования) для многих железосодержащих соединений и минералов, в том числе копиапита (Hemingway et al., 2002). Других сведений о термодинамических свойствах минералов группы копиапита не обнаружено. Приведенная в работе (Majzlan et al., 2006) величина $\Delta_f H_{el}^0$ (298.15 K) была получена для синтезированного аналога феррикопиапита состава Fe_{4.78}[SO₄]₆(OH)_{2.34} · (H₂O)_{20.71}.

Бо́льшая часть имеющихся в настоящее время публикаций, посвященных изучению минералов группы копиапита и их синтетических аналогов, относится к определению их структуры и параметров элементарной ячейки (Kashkai, Alijev, 1960; Süsse, 1972; Fanfani et al., 1973; Bayliss, Atencio, 1985; Majzlan, Kiefer, 2006; Majzlan, Michallik, 2007; Maizlan et al., 2011; Santos et al., 2014; Sobron et al., 2014; Wang, Zhou, 2014). B paботах (Majzlan, Michallik, 2007; Ling, Wang, 2010; Maizlan et al., 2011; Wang et al., 2012; Dyar et al., 2013; Sobron et al., 2014; Wang, Zhou, 2014; Buzatu et al., 2016) методами спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной и мёссбауэровской спектроскопии исследованы образцы копиапита природного и искусственного происхождения. Сведения об алюминокопиатите ограничиваются незначительным количеством работ, посвященных главным образом рентгенографическому изучению и исследованию химического состава (Jolly, Foster, 1967; Zodrow, 1980; Bayliss, Atencio, 1985; Jamieson et al., 2005; Santos et al., 2014).

Целью настоящей работы явилось физико-химическое и калориметрическое изучение природного образца алюминокопиапита и расчет термодинамических констант минералов копиапитовой группы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучен образец копиапита из медно-цинкового месторождения Блява (Южный Урал, Россия) из фондов Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (образец № 67687). Образец представлен мелкозернистыми агрегатами кремового цвета.

Рентгенографическое изучение выполнено на порошковом дифрактометре "STOE-STADI MP" (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое Со $K\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 0.178897$ Å). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по углу 2 Θ с шириной канала 0.02°.

Химический анализ выполнен с помощью электронно-зондового микроанализатора "САМЕ-ВАХ-МІСROBEAM" (Франция) с энергодисперсионным Si(Li)-детектором и системой анализа INCA Energy Oxford (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 30 нА).

ИК-спектроскопическое изучение проведено на Фурье-спектрометре "ФСМ-1201" (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ с точностью определения частот ± 2 см⁻¹ в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе на образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле.

Термическое поведение копиапита изучено на термовесах "NETZSCH TG 209 F1" (Германия) в потоке азота (40 мл/мин) со скоростью нагревания 10 К/мин на образце массой 4.43 ($\pm 2 \times 10^{-2}$) мг. Термовесы откалиброваны по температуре плавления стандартных веществ (Ag, Al, Bi, In, Sn 99.999% чистоты).

Абсорбционный мёссбауэровский спектр был записан при комнатной температуре на спектрометре "MS-1101" (Россия), работающем в режиме постоянного ускорения, с использованием стандартного мёссбауэровского источника ⁵⁷Со в матрице металлического родия активностью около 5 мКи (АО "РИТВЕРЦ", Россия). Изомерные сдвиги представлены относительно α-железа. Моделирование спектров осуществлялось при помощи компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru).

Калориметрическое исследование выполнено на высокотемпературном теплопроволяшем микрокалориметре Тиана-Кальве "SETARAM" (Франция). Для определения энтальпии образования копиапита использован метод растворения в расплаве состава 2PbO · B₂O₃. При растворении образцы массой $2.5-10.5 (\pm 2 \times 10^{-3})$ мг сбрасывали от комнатной температуры в расплав-растворитель, находящийся в калориметре при T = 973 K, при этом измеряли тепловой эффект, включающий приращение энтальпии минерала и энтальпию его растворения $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) +$ $+\Delta_{\text{паств}}H^0(973 \text{ K})$] (Киселева и Огородова, 1983). При проведении 6-8 опытов по растворению в одной порции расплава (30-35 г) соотношение растворенное вещество – растворитель может быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору с близкой к нулю энтальпией смешения. Калибровку калориметра осуществляли по приращению энтальпии [H⁰(973 K)-H⁰(298.15 K)] эталонного вещества – платины (Robie, Hemingway, 1995).

Электронно-зондовый микроанализатор "CAMEBAX-MICROBEAM" установлен в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН; порошковый дифрактометр "STOE-STADI MP", инфракрасный Фурье-спектрометр "ФСМ-1201" и микрокалориметр Тиана-Кальве "SETARAM" установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова; термовесы "NETZSCH TG 209 F1" и мёссбауэровский спектрометр "MS-1101" — на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическое изучение

По данным рентгендифракционного и микрозондового анализов изученный минерал является алюминокопиапитом (Jolly, Foster, 1967) и имеет следующий состав (мас. %): MgO 0.01; CuO 0.06; $Al_2O_3 2.52$; Fe₂O₃ 26.91; SO₃ 40.09.

Спектр инфракрасного поглощения изученного образца (рис. 1а) близок к спектру алюминокопиапита (№ S28) из рудника Алькапарроса (Калама, Чили), приведенному в справочном издании (Chukanov, 2014). В высокочастотной части спектра (2700–3600 см⁻¹) наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения (с максимумами около 3125 и 3400 см⁻¹), приписываемая валентным колебаниям OH-групп, ассоциированных в молекулы воды. На высокочастотном крыле этой полосы регистрируется узкая полоса малой ин-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

тенсивности при 3529 см⁻¹, которая согласно (Мајzlan, Michallik, 2007; Мајzlan et al., 2011) может быть отнесена к валентным колебаниям гидроксильных групп из октаэдрического окружения катионов железа. Деформационные колебания молекул воды представлены узкой интенсивной полосой поглощения (максимум при 1638 см⁻¹) с плечом при 1687 см⁻¹. В области структурных колебаний регистрируется интенсивная раздвоенная полоса, соответствующая антисимметричным валентным колебаниям (1185, 1148, 1113 см⁻¹) и симметричным валентным колебаниям (995 см⁻¹) сульфат-иона.

Общий вид термогравиметрических кривых (ТГ и ДТГ) (рис. 2) характерен для всех минералов группы копиапита (Kashkai, Alijev, 1960; Fanfani et al., 1973; Иванова и др., 1974; Földvári, 2011). Образец начинает терять массу с существенной скоростью при температуре около 340 К, полное разложение заканчивается при 1090 К. Авторы вышеупомянутых работ относят потерю массы интервале от 340 ло 600 К к легилратании минерала (удаление воды в молекулярной форме), в интервале от 600 до 660 К – к дегидроксилизации (удаление конституционной воды в виде гидроксильных групп); в интервале 800-1090 К - к десульфатизации копиапита. Нами было проведено ИК-спектроскопическое исследование продуктов поэтапного обезвоживания изучаемого алюминокопиапита. В спектре поглощения образца, нагретого до T = 400 K с потерей массы ~8.7% (рис. 1б), отмечается: 1) заметное уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп, входящих в молекулы воды $(3100-3400 \text{ см}^{-1})$ в структуре минерала, и полосы поглощения, соответствующей конституционной воде в виде гидроксильных групп (около 3524 см^{-1}); 2) уменьшение количества воды в минерале также приводит к снижению интенсивностей полос, соответствующих либрационным колебаниям молекул воды и ОН-групп (около 672, 624, 558 см⁻¹); 3) в области валентных колебаний сульфат-аниона (1200-990 см⁻¹) наблюдается практически полное исчезновение полосы, относящейся к симметричным валентным колебаниям тетраэдра $[SO_4]^{2-}$ (около 997 см⁻¹), что указывает на изменение структуры минерала. При этом образец кремового цвета приобретает коричневато-рыжий оттенок, свидетельствующий об образовании триоксида железа, что подтверждает начало процесса дегидроксилизации алюминокопиапита. Спектры ИК-поглощения образцов, нагретых до 500 К (этап 400-500 К с потерей 8.6% массы) и 600 К (этап 500-600 К с потерей 8.7% массы) аналогичны друг другу и обнаруживают дальнейшее уменьшение количества воды и продолжающееся изменение кристаллической структуры вещества (спектр минерала после нагрева до 500 К приве-



Рис. 1. Спектры ИК-поглощения изученного алюминокопиапита (а) и продуктов его нагревания до T = 400 K (б), T = 500 K (в) и T = 750 K (г).



Рис. 2. ТГ и ДТГ кривые нагревания изученного алюминокопиапита.

ден на рис. 1в). Спектр образца, нагретого до 750 К (рис. 1г), подтверждает полное обезвоживание минерала и наличие в безводном продукте сульфатов железа и алюминия, а также оксида железа(III), на что указывает красно-коричневый цвет продукта прокаливания. Общее количество выделившейся при нагревании воды получилось равным 30.6%. Содержание триоксида серы (40.0%) согласуется с данными микрозондового анализа.

Абсорбционный мёссбауэровский спектр изученного образца (рис. 3) согласуется с данными для копиапитов (Dyar et al., 2013) и представляет собой суперпозицию двух уширенных линий поглощения, близких по интенсивности и ширине. Центр тяжести спектра находится около 0.43 мм c^{-1} . Вершина каждой линии имеет два выраженных максимума, что указывает на присутствие в структуре минерала нескольких позиций железа. Спектр был разложен на два симметричных лоренцевых квадрупольных дублета с одинаковыми изомерными сдвигами (IS_{1, 2} = 0.43(1) мм с⁻¹, $QS_1 = 0.41(1)$ MM c⁻¹, $QS_2 = 0.84(1)$ MM c⁻¹, FWHM_{1, 2} = 0.34(1) мм с⁻¹), площадями и ширинами линий. Полученные параметры обоих дублетов соответствуют трехвалентному железу в высокоспиновом состоянии. В спектре отсутствует значимое поглощение при скоростях более 0.8 мм c^{-1} , что указывает на отсутствие в образце двухвалентного железа. В соответствии с представлением о структуре копиапита (Hawthorne et al., 2000) трехвалентное железо занимает две октаэдрические структурно неэквивалентные позиции, чередующиеся в бесконечных цепях [Fe₄³⁺(H₂O)₈(OH)₂(SO₄)₆], при этом позиции полностью заселены железом. Со-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 3 2021

гласно данным химического анализа позиции островного катиона *M* заняты главным образом алюминием.

Исходя из данных химического и термического анализов, мёссбауэровской спектроскопии химическая формула изученного минерала, рассчитанная на 14 зарядов, имеет вид: $(Al_{0.60}Fe_{0.07}^{3+})Fe_{4.00}^{3+}[SO_4]_{6.03}(OH)_{1.95} \cdot 19.54H_2O.$

Калориметрическое изучение

На микрокалориметре Кальве было проведено семь определений величины [$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$] для изучаемого алюминокопиапита, среднее из экспериментальных значений составило: 1263.2 ± 32.1 Дж/г = 1525.8 ± 38.8 кДж/моль (M = 1207.93 г/моль), погрешность рассчитывалась с вероятностью 95%.

Энтальпия образования изученного алюминокопиапита из элементов была рассчитана с использованием полученных калориметрических данных, реакции (1) и уравнений (2) и (3).

$$4.07/2Fe_{2}O_{3} + 41.03/3Al(OH)_{3} + 6.03CaSO_{4} =$$

= (Al_{0.60})[SO₄]_{6.03}(OH)_{1.95} · 19.54H₂O + (1)
+ 39.23/6Al₂O₃ + 6.03CaO,

$$\Delta_{\text{p-IIIIII}(1)} H^0 (298.15 \text{ } K) =$$

= $\Sigma v_i \Delta H \kappa o m_i - \Delta H M u Hepana,$ (2)

$$\Delta_{f} (298.15 \text{ K}) \text{ минерала} = \Delta_{p-\text{шии}(1)} H^{0} (298.15 \text{ K}) + + \Sigma v_{i} \Delta_{f} (298.15 \text{ K}) \text{ комп}_{i},$$
(3)



Рис. 3. Мёссбауэровский спектр изученного алюминокопиапита.

где v_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении (1); $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ — калориметрические данные для изученных минералов и компонентов реакции (оксидов кальция, железа, алюминия, гидроксида алюминия, а также сульфата кальция) (табл. 1); необходимые для расчетов значения $\Delta_f H^0_{el}(298.15 \text{ K})$ последних приведены в той же таблице. Полученное значение энтальпии образования изученного алюминокопиапита представлено в табл. 2.

Энергия Гиббса образования изученного алюминокопиапита из элементов была рассчитана с учетом оцененного нами значения его стандартной энтропии, отсутствующего в литературе. Расчет $S^0(298.15 \text{ K})$ проводили по методу Латимера с использованием усредненных значений энтропий, приходящихся на катионы и анионы в твердых веществах, и энтропийного вклада воды (Наумов и др., 1971). Основываясь на величинах $S^0(298.15 \text{ K})$ и $\Delta_f H^0_{el}(298.15 \text{ K})$, мы рассчитали значение $\Delta_f G^0_{el}(298.15 \text{ K})$ изученного алюминокопиапита (табл. 2).

зиокопиапита $Mg_{1.00}Fe_{4.00}^{3+}$ [SO₄]_{6.00}(OH)_{2.00} · 20H₂O. Результаты калориметрических измерений были пересчитаны на молекулярные массы копиапитов теоретических составов. Расчет значений

 $\Delta_{\rm f} H_{el}^0$ (298.15 К) проводили с использованием реакций и уравнений, аналогичных (1–3). Оценку стандартных энтропий также проводили по методу Латимера. Полученные величины энтальпий образования и энтропий были использованы для расчета значений стандартных энергий Гиббса образова-

ния из элементов (табл. 2). Значение $\Delta_{\rm f} H_{el}^0$ (298.15 K) копиапита, равное –11807 ± 59 кДж/моль, согласуется с величиной, оцененной в (Hemingway et al.,

Таблица 1. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпий образования копиапитов (кДж/моль)

Компонент	$\Delta H^{ m a}$	$-\Delta_{\rm f} H_{\rm el}^0 (2.15 \text{ K})^6$
ZnO(цинкит)	$50.8\pm1.2^{\text{b}}$	350.5 ± 0.3
СиО(тенорит)	$70.10\pm0.84^{\scriptscriptstyle \Gamma}$	156.1 ± 2.0
MgO(периклаз)	$36.38\pm0.59^{\mathrm{d}}$	601.6 ± 0.3
CaO(к.)	-21.78 ± 0.29^{e}	635.1 ± 0.9
Fe ₂ O ₃ (гематит)	$171.6 \pm 1.9^{*}$	826.2 ± 1.3
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^{3}	1675.7 ± 1.3
CaSO ₄ (ангидрит)	131.3 ± 1.6 ^и	1434.4 ± 4.2
Al(OH) ₃ (гиббсит)	$172.6 \pm 1.9^{\kappa}$	1293.1 ± 1.2

Примечания. ^а $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})]$. ⁶Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995). ^вПо данным (Rodriges et al., 2000). ^{г-н}Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$. ^г (Kiseleva et al., 1992), ^д(Navrotsky, Coons, 1976), ^е(Киселева и др., 1979), ^ж(Киселева, 1976), ³(Одогоdоva et al., 2003), ^и(Котельников и др., 2000), ^кПо данным (Огородова и др., 2011).

Состав минерала	Молекулярная масса, г/моль	−∆ _f H ⁰ (298.15 К), кДж/моль	<i>S</i> ⁰ (298.15 К), Дж/(К моль)	−∆ _f G ⁰ (298.15 К), кДж/моль
$(Al_{0.60}Fe_{0.07}^{3+})Fe_{4.00}^{3+}O_4]_{6.03}(OH)_{1.95}$ · 19.54H ₂ O изученный копиапит	1207.93	11826 ± 58	1345.0	9935 ± 58
Си _{1.00} Fe ³⁺ _{4.00} O ₄] _{6.00} (OH) _{2.00} · 20H ₂ O купрокопиапит	1257.63	11570 ± 59	1387.7	9657 ± 59
$Fe_{0.67}^{3+}Fe_{4.00}^{3+}O_4]_{6.00}(OH)_{2.00} \cdot 20H_2O$ феррикопиапит	1231.50	11670 ± 59	1371.6	9757 ± 59
Zn _{1.00} Fe ³⁺ _{4.00} O ₄] _{6.00} (OH) _{2.00} · 20H ₂ O цинкокопиатит	1259.48	11786 ± 59	1388.1	9871 ± 59
Fe ²⁺ _{1.00} Fe ³⁺ _{4.00} O ₄] _{6.00} (OH) _{2.00} · 20H ₂ O копиапит	1249.93	11807 ± 59	1386.0	9896 ± 59
$AI_{1.00}Fe_{4.00}^{3+}O_4]_{6.00}(OH)_{2.00} \cdot 20H_2O$ алюминокопиапит	1212.16	11952 ± 59	1361.6	10036 ± 59
Мg _{1.00} Fe ³⁺ _{4.00} O ₄] _{6.00} (OH) _{2.00} · 20H ₂ O магнезиокопиапит	1218.39	11999 ± 58	1374.3	10083 ± 58
$Ca_{1.00}Fe_{4.00}^{3+}O_4]_{6.00}(OH)_{2.00}\cdot 20H_2O$ кальциокопиапит	1234.17	12111 ± 58	1381.4	10194 ± 58

Таблица 2. Термодинамические свойства минералов группы копиапита, полученные в настоящей работе

2002) (-11824 кДж/моль). Как видно из табл. 2, наиболее термодинамически устойчивым в группе является кальциокопиапит, обладающий наи-

более отрицательным значением $\Delta_{f} G_{el}^{0}$ (298.15 K); наименее устойчивым является купрокопиапит.

Полученные термодинамические константы для минералов группы копиапита могут быть рекомендованы для включения в базы термодинамических данных минералов, используемых при моделировании процессов минералообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. (1974) *Термический анализ минералов и горных пород*. Ленинград: Недра, 399 с.

Киселева И.А. (1976) Термодинамические свойства и устойчивость пиропа. *Геохимия*. (6), 845-854.

Киселева И.А., Огородова Л.П. (1983) Об использовании высокотемпературной калориметрии растворения для определения энтальпий образования гидроксилсодержащих минералов (на примере талька и тремолита). *Геохимия*. (12), 1745-1755.

Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO-MgO-SiO₂. *Геохимия*. (12), 1811-1825.

Котельников А.Р., Кабалов Ю.К., Зезюля Т.Н., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (2000) Экспериментальное изучение твердого раствора целестин-барит. *Гео-химия.* (12), 1286-1293.

Kotel'nikov A.R., Kabalov Yu K., Zezyulya T.N., Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P. (2000) Experimental study of celestine -barite solid solution. *Geochem. Int.* **38**(12), 1181-1187.

Лиманцева О.А., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. (2015) Прогноз влияния кислотного дренажа на изменение гидрогеохимической обстановки в районах сульфидсодержащих месторождений. *Геохимия*. (10), 945-960.

Limantseva O.A., Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V. (2015) Prediction of the Effects of Acid Mine Drainage on Variations in the Hydrogeochemical Environment at Sulfide-Bearing Ore Deposits. *Geochem. Int.* **53**(10), 922-934.

Назарова М.Ф., Вергасова Л.П., Овсянников А.А., Сергеева С.В. (2011) Изучение фумарольных минералов изоморфного ряда галотрихит-пиккеренгит. Материалы конференции, посвященной Дню вулканолога "Вулканизм и связанные с ним процессы", Петропавловск Камчатский ИВиС ДВО РАН, 150-153.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 239 с.

Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *ЖФХ*. (9), 1609-1611.

Рыженко Б.Н., Белова Т.П., Рябенко А.Е., Черкасова Е.В. (2015) Оценка кислотного дренажа на рудных месторождениях. *Геоэкология*. (5), 415-424.

Хлыбов В.В., Симакова Ю.С. (2005) Гипергенная сульфатная минерализация на келловейских глинах реки Ухтым (западное Притиманье). *Вестник*. (6), 9-11.

287

Bayliss P., Atencio D. (1985) X-ray powder-diffraction data and cell parameters for copiapite group minerals. *Can. Mineral.*, **23**, 53-56.

Buzatu A., Dill H.G., Buzgar N., Damian G., Maftei A.E., Apopei A.I. (2016) Efflorescent sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) – Acid mine drainage and climatological approach. *Sci. Total Environ.* **542**, 629-641.

Chukanov N.V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht– Heidelberg–New York–London, 1703 p.

Dyar M.D., Breves E., Jawin E., Marshand G., Nelms M., O'Connor V., Peel S., Rothstein Y., Sklute E.C., Lane M.D., Bishop J.L., Mertzman S.A. (2013) What lurks in the Martian rocks and soil? Investigations of sulfates, phosphates, and perchlorates. Mössbauer parameters of iron in sulfate minerals. *Am. Mineral.* **98**, 1943-1965.

Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P.F., Zanzari A.R. (1973) The Copiapite Problem: The Crystal Structure of a Ferrian Copiapite. *Am. Mineral.* **58**, 314-322.

Földvári M. (2011) Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Occacional Papers of the Geological Institute of Hungary. **213**, 180 p.

Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C. (2000) The Crystal Chemistry of Sulfate Minerals in "Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance" (Alpers C.N., Jambor J.L., Nordstrom D.K., eds.) Rev. Mineral. Geochem. **40**, 608 p.

Hemingway B.S., Seal R.R., II, Chou I.-M. (2002) Thermodynamic data for modeling acide mine drainage problems: compilation and estimation of data for selected soluble iron-sulfate minerals. Open-File Report 02-161, U.S. Geol. Surv., Reston, VA.

IMA (2017) International Mineralogical Association, 2017. http://www.ima-mineralogy.org

Jamieson H.E., Robinson C., Alpers C.N., McCleskey R.B., Nordstrom D.K., Peterson R.C. (2005) Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chem. Geol.* **215**, 387-405.

Jolly J.H., Foster H.L. (1967) X-ray diffraction data of aluminocopiapite. *Am. Mineral.* **52**(7, 8), 1220-1223.

Kashkai M.A., Alijev R.M. (1960) The new mineral – calciocopiapite (tuciit) of the copiapite group and the characteristics of this group in general. *Trudy Azerbaidzhanskogo Geografi pcheskogo Obshchestva*. 49-76.

Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bissengalieva M.R., Becturganov N.S. (1992) Thermodynamic properties of copper carbonates – malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$ and azurite – $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$. *Phys. Chem. Miner.* **19**, 322-333.

Ling Z.C., Wang A. (2010) A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars. *Icarus.* **209**, 422-433.

Majzlan J., Kiefer B. (2006) An X-ray- and neutrondiffraction study of synthetic ferricopiapite, $Fe_{14/3}(SO_4)_6(OD,OH)_2(D_2O,H_2O)_{20}$, and *AB INITIO* calculations on the structure of magnesiocopiapite, $MgFe_4(SO_4)_6(OH)_2(H_2O)_{20}$ *Can. Mineral.* **44**, 1227-1237.

Majzlan J., Michallik R. (2007) The crystal structures, solid solutions and infrared spectra of copiapite-group minerals. *Mineral. Mag.* **71**(5), 553-569.

Majzlan J., Alpers C.N., Koch C.B., McCleskey R.B., Myneni S.C.B., Neil J.M. (2011) Vibrational, X-ray absorbtion, and Mössbauer spectra of sulfate minerals from the weathered massive sulfide deposit at Iron Mountain, California. *Chem. Geol.* **284**, 296-305.

Majzlan J., Navrotsky A., McCleskey R.B., Alpers C.N. (2006) Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase, and $Fe_2(SO_4)_3(H_2O)_5$ *Eur. J. Mineral.*, **18**, 175-186.

Marion G.M., Kargel J.S., Catling D.C. (2008) Modelling ferrous-ferric iron chemistry with application to martian surface geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 242-266.

Navrotsky A., Coons W.J. (1976) Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds. *Geochim. Cosmo-chim. Acta.* **40**, 1281-1295.

Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251-256.

Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^{5} pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Surv. Bull. **2131**, 461 p.

Rodriges M.A., Navrotsky A., Francesca L. (2000) Thermochemistry of $YBa_2Cu_3 - {}_xM_xO_y(M = Ni, Zn)$ *Physica*. **329**, 88-94

Rodrígues A., van Bergen M.J. (2017) Superficial alteration mineralogy in active volcanic systems: An example of Poás volcano, Costa Rica. *J. Volcan. Geotherm. Research.* **346**, 54-80.

Santos E.S., Magalhães M.C.F., Abreu M.M., Macías F. (2014) Effect of organic/inorganic amendments of trace elements dispersion leachates from sulfide-containing tailings of the São Domingos mine, Portugal. Time evaluation *Geoderma*. **226–227**, 188-203.

Shvarov Yu.V. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows. *Geochem. Int.* **46**, 834-839.

Sobron P., Bishop J.L., Blake D.F., Chen B., Rull F. (2014) Natural Fe-bearing oxides and sulfates from the Rio Tinto Mars analog site: Critical assessment of VNIR reflectance spectroscopy, laser Raman spectroscopy, and XRD as mineral identification tools. *Am. Mineral.* **99**, 1199-1205.

Süsse P. (1972) Crystal structure and hydrogen bonding of copiapite. *Z. Kristallogr.* **135**, 34-55.

Wang A., Zhou Y. (2014) Experimental comparison of the pathways and rates of the dehydration of Al-, Fe-, Mg- and Ca-sulfates under Mars relevant conditions. *Icarus.* **234**, 162-173.

Wang A., Ling Z., Freeman J.J., Kong W. (2012) Stability field and phase transition pathways of hydrous ferric sulfates in the temperature range 50°C to 5°C: Implication for martian ferric sulfates. *Icarus.* **218**, 622-643.

www.happysloth.ru: Левин Д.М., Дедушенко С.К. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2016660090.

Zodrow E.L. (1980) Hydrated sulfates from Sydney Coalfield, Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada: the copiapite group. *Am. Mineral.* **65**, 961-967.