СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 5, 2021

Ранненеопротерозойская метапикрит-базальтовая ассоциация приангарской части Енисейского кряжа: геохимия, обстановки формирования и Pb–Zn минерализация
А. Д. Ножкин, П. С. Козлов, И. И. Лиханов, С.В. Зиновьев, А. А. Крылов 387

Оценка температуры формирования благороднометальной минерализации Ковдорского щелочно-ультраосновного массива (Кольский п-ов)
Н. В. Сорохтина, В. А. Зайцев, С. В. Петров, Н. Н. Кононкова 407

Инфильтрация интеркумулусного расплава как механизм переноса сульфидного вещества (на примере малосульфидной минерализации Бураковско-Аганозерского Плутона)
Г. С. Николаев 425

Дифференциация нефтей Татарстана по составу насыщенных биомаркеров
М. Б. Смирнов, Н. П. Фадеева, Н. А. Ванюкова 436

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Применение ^{137}Cs при оценке содержания вермикулита в пахотных почвах европейской части РФ
И. В. Коноплева, А. А. Забежайлова 450

К реконструкции особенностей строения среднеуральской части Уральского орогена на начальной стадии его формирования по данным геохимии глинистых пород
А. В. Маслов, Г. А. Мизенс, Л. В. Бадида, М. Т. Крупенин 457

Особенности формирования органических соединений в грунтах и донных отложениях промзоны г. Хабаровск
Л. А. Гаретова, Н. К. Фишер, Е. Л. Имранова, О. А. Кириенко, А. М. Кошельков 464

Содержание ртути в почвенно-растительном покрове островов Русский и Шкота (залив Петра Великого, Приморский край)
К. С. Ганзей, Н. Ф. Пшеничникова, А. Г. Киселёва, С. Г. Юрченко, И. М. Родникова 473

ГЕОХИМИЯ, 2021, том 66, № 5, с. 387–406

РАННЕНЕОПРОТЕРОЗОЙСКАЯ МЕТАПИКРИТ-БАЗАЛЬТОВАЯ АССОЦИАЦИЯ ПРИАНГАРСКОЙ ЧАСТИ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА: ГЕОХИМИЯ, ОБСТАНОВКИ ФОРМИРОВАНИЯ И Pb–Zn МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

© 2021 г. А. Д. Ножкин[a], *, П. С. Козлов[b], **, И. И. Лиханов[a], *, С.В. Зиновьев[a], ****, А. А. Крылов [a], *****

[a] *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия*

[b] *Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого, УрО РАН, ул. Акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия*

**e-mail: nozhkin@igm.nsc.ru*

***e-mail: kozlov@igg.uran.ru*

****e-mail: likh@igm.nsc.ru*

*****e-mail: zinoviev@igm.nsc.ru*

******e-mail: krylov@igm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 07.02.2020 г.
После доработки 15.09.2020 г.
Принята к публикации 21.09.2020 г.

В приангарской части Енисейского кряжа установлен последовательный разрез метапикрит-базальтовой толщи и залегающих выше карбонатных пород горевской свиты. Данный разрез рассматривается в качестве единого вулканогенно-осадочного комплекса, сформированного на рубеже позднего мезопротерозоя–раннего неопротерозоя в рифтогенном окраинно-континентальном палеобассейне на юго-западе Сибирского кратона. Метапикрит-базальтовую толщу предлагается ввести в легенду стратиграфии широкинской серии западной части Енисейского кряжа под названием “нижнеречинская толща”. В разрезе нижней части нижнеречинской толщи преобладают метаморфизованные пикробазальты и пикриты, в средней и верхней – базальты, рудовмещающие Pb–Zn минерализацию (Степановское рудопроявление). На границе с карбонатными отложениями горевской свиты наблюдается чередование вулканогенных пород, терригенно-карбонатных осадков и силлов метабазальтов. Петрохимический и редкоэлементный состав метавулканитов имеет общие близкие черты, что свидетельствует о парагенетическом единстве этой ассоциации высокомагнезиальных пород. Для них характерна повышенная титанистость и железистость, метабазальты и метагабброиды отличаются заметно повышенной щелочностью и содержанием P_2O_5. По общей щелочности метабазальт-пикробазальты отклоняются от нормального петрохимического ряда в сторону субщелочного, что коррелирует с их повышенной титанистостью. Среди них встречаются более обогащенные щелочами, особенно калием, базиты, которые по составу отвечают трахибазальтам. Содержания несовместимых редких элементов отчетливо возрастают от пикритов к базальтам, достигая максимума в трахибазальтах, которые в 1.5–3 раза обогащены высокозарядными элементами по сравнению с базальтами. О генетическом единстве рассматриваемой ассоциации свидетельствуют данные о распределении РЗЭ, которые демонстрируют сходство спектров: $(La/Yb)_n$ = 6–7 при Eu/Eu* = 0.9–1. Произошедший в позднем мезопротерозое-раннем неопротерозое рифтогенез земной коры Приангарья привел к раскрытию окраинно-континентального морского бассейна, в котором субсинхронно происходили базальт-пикритовый вулканизм и накопление терригенно-карбонатных, в том числе рудоносных (Pb–Zn) отложений горевской свиты, вмещающих Горевское Pb–Zn месторождение. Палеобассейн интерпретируется как реликтовый рифтогенной природы на западной окраине Сибирского ратона, а вулканогенно-осадочная нижнеречинская толща – как нижний потенциальный стратоуровень полиметаллического оруденения в Горевском рудном поле.

Ключевые слова: пикриты, базальты, петрогеохимия, горевская свита, рудоносность, рифтогенный окраинно-континентальный бассейн, Приангарье, Енисейский кряж

DOI: 10.31857/S001675252105006X

ВВЕДЕНИЕ

Объектом исследования является контрастная по литолого-петрографическому составу метапикрит-базальтовая с пиллоу-лавами толща района р. Нижняя (левый приток р. Енисей) и залегающие стратиграфически выше карбонатные породы

горевской свиты неопротерозоя в междуречье Ангары–Тасеевой–Енисея–Бол. Сполошной (приангарская часть Енисейского кряжа). Рассматриваемый район вызывает практический и научный интерес, поскольку в его пределах в карбонатных породах эксплуатируется уникальное Горевское свинцово-цинковое стратиформное месторождение (Полиметаллическое..., 1976).

Цель настоящей статьи: показать строение разреза метапикрит-базальтовой толщи, ее взаимоотношение с карбонатными породами горевской свиты и положение в схеме стратиграфии докембрия Енисейского кряжа, установить геохимические особенности вулканитов и сделать выводы о времени и обстановках их формирования и проявлений Pb–Zn минерализации.

КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

В строении Енисейского кряжа выделяются два крупных сегмента – Южно-Енисейский и Северо-Енисейский (Приангарско-Заангарский), разделённые субширотным Ангарским глубинным разломом. К югу от этого разлома расположены два структурных элемента – раннедокембрийский относительно стабильный Ангаро-Канский блок, образованный канским гранулитогнейсовым и енисейским сланцевогнейсовым комплексами и гранитоидами, и неопротерозойский островодужный Предивинский террейн (Ножкин и др., 2020; Лиханов и др., 2016). К северу от Ангарского разлома Енисейский кряж сложен палеопротерозойскими и мезо-неопротерозойскими породами, составляющими Восточный (приплатформенный) и Центральный кратонные блоки, и Исаковский (западный) террейн, представленный неопротерозойскими офиолитами и островодужными комплексами. Все тектонические блоки и террейны разделены региональными разломами преимущественно северо-западного простирания с субвертикальным падением. Региональные разломы часто сопровождаются оперяющими структурами более высокого порядка, вблизи которых происходит тектоническое скучивание мелких блоков с образованием синнадвиговых бластомилонитов. Последнее вызывает неоднородный по давлению метаморфизм, выраженный сочетанием фациальных серий низких и умеренных давлений (Коробейников и др., 2006; Likhanov et al., 2004).

Исследуемый район расположен в Приангарье, к северу от Ангарского разлома (рис. 1). В тектоническом плане это южная часть Ангаро-Тисского прогиба (синклинория) одного из структурных элементов западной части Центрального блока Енисейского кряжа. Ангаро-Тисский прогиб сложен неопротерозойскими осадочными и вулканогенно-осадочными комплексами тунгусикской, широкинской и орловской серий (Качевский, Зуев, 2005; Ножкин и др., 2013), залегающими на гнейсах, кристаллических сланцах и филлитах гаревской толщи, тейской и сухопитской серий палео- и мезопротерозоя. Гнейсово-сланцевое кристаллическое основание Приангарья рассматривается как Нижнеангарский стабилизированный блок на северном продолжении Ангаро-Канского выступа Енисейского кряжа (Охапкин, 1980). Эти структуры разделяются Ангарским субширотным глубинным разломом. Он пересекается серией поздних дизъюнктивных нарушений системы Ишимбинско-Татарской региональной сдвиговой зоны, известной как Татарская зона смятия (Забродин, 1977) с широким развитием хлоритоид-кианитовых и гранат-кианитовых бластомилонитов. С запада Приангарский блок ограничен Приенисейской региональной сдвиговой зоной.

По данным глубинного геологического картирования среди дофанерозойских складчатых комплексов докембрия в геологическом строении территории Приангарья широкое участие принимают осадочно-метаморфические толщи сухопитской серии среднего рифея. Сложены они разнообразными кристаллическими сланцами, филлитами и кварцитами, коррелируемыми с терригенными толщами горбилокской, удерейской и погорюйской свит зангарской части кряжа. Стратиграфически выше этих образований несогласно залегает вулканогенная метапикрит-базальтовая толща, являющаяся объектом настоящих исследований. Она картируется в ядре Степановской антиклинали в виде полосы (26 × 5 км) северо-восточного направления, вскрытой преимущественно в левобережной части р. Енисей. С породами сухопитской серии вулканогенная толща имеет преимущественно тектонические границы. В свою очередь метапикрит-базальтовая толща перекрывается неоднородно-метаморфизованной толщей углеродистых сланцев и карбонатных пород горевской свиты широкинской серии неопротерозоя (Легенда..., 2002). Рудоносную горевскую свиту охарактеризуем несколько подробнее.

Ранее в стратиграфических схемах, геологических отчетах и литературных источниках данные образования описывались как “усть-ангарские известняки”, “токминская свита известняков”, известняки “горевские” и “погромнинские”, отличающиеся между собой степенью метаморфизма. Детально литолого-петрографический состав, петрохимия, реконструкция первичного состава и генетические типы карбонатных отложений горевской свиты охарактеризованы в ряде работ (Сараев, 1990, 1995; Стрижма, 1985 и др.).

Горевская свита подразделяется на три подсвиты: нижняя образована углеродистыми сланцами с аутигенным пиритом, известняками, доломитами, рудоносными (Pb, Zn) сидеритами и силицитами, известняками доломитовыми; средняя представлена известняками, известняками с карбонатными и кремнистыми конкрециями, до-

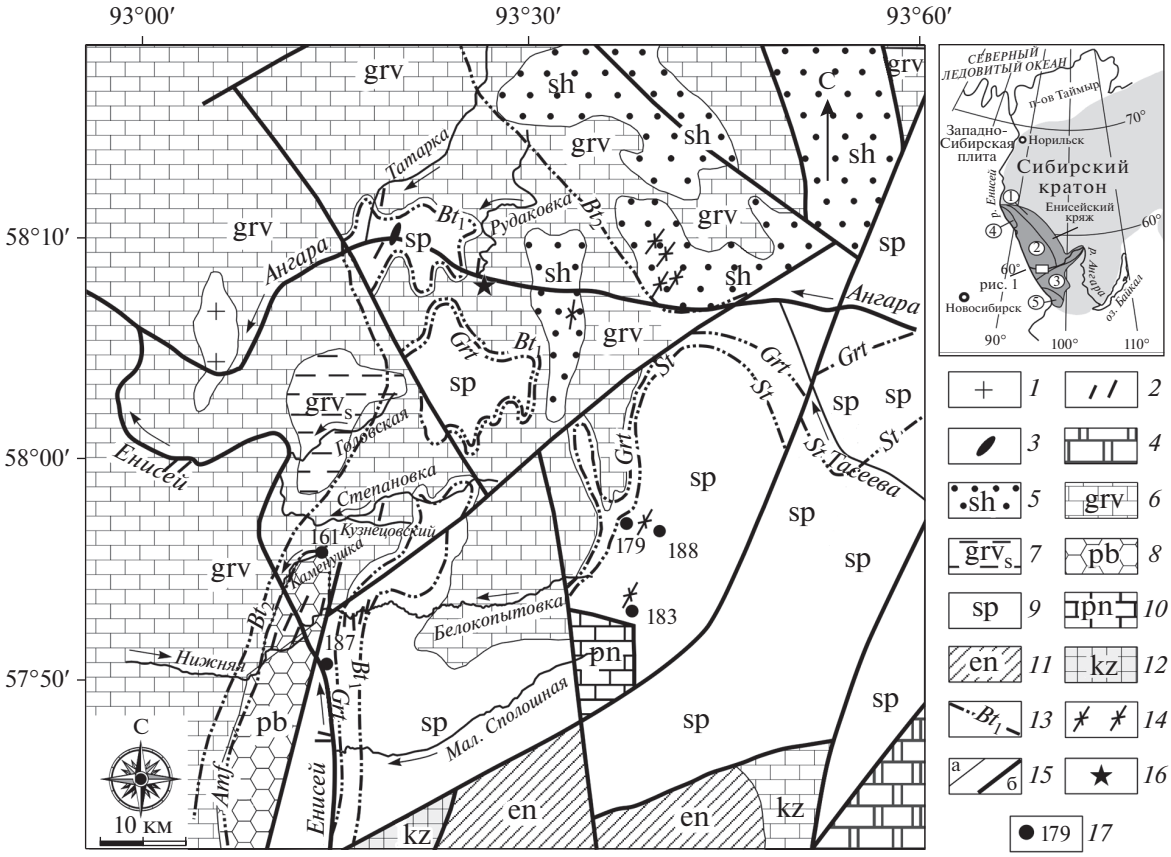

Рис. 1. Схема геологического строения дофанерозойских образований междуречья Ангары-Енисея-Тасеевой (составлена по материалам глубинного геологического картирования 1 : 200000 Ангарской ГРЭ ПГО “Красноярсгеология”); на врезке – положение Енисейского кряжа (в увеличенном масштабе 2 : 1) в западной части Сибирского кратона, района работ и тектонических блоков: 1 – Восточный и 2 – Центральный Приангарско-Заангарского сегмента; 3 – Южно-Енисейский (Ангаро-Канский) сегмент, 4 – Исаковский и 5 – Предивинский островодужные террейны. *1* – гранитоиды глушихинского комплекса; *2–3* – ведугинский комплекс: дайки долеритов (*2*), диабазы с гранатом (*3*); *4* – неметаморфизованные осадочные образования верхнерифейского–вендского возраста. Неопротерозойские осадочно-метаморфические образования зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций, верхний рифей: *5–7* – широкинская серия, свита сухого хребта (sh) – метапесчаники, филлиты, кварциты (*5*), *6–7* – горевская свита: известняки кристаллические, мраморизованные, доломиты, сидериты и силициты рудоносные (grv) (*6*), углеродистые сланцы с пиритом (grvs) (*7*); *8* – метапикробазальты и метабазальты с прослоями карбонатно-слюдисто-графитовых пород (нижнеречинская толща, pb); *9* – мезопротерозойские осадочно–метаморфические образования, нижний-средний рифей: сухопитская серия, нерасчлененная – филлиты, кварциты, слюдяные кристаллические сланцы с гранатом, ставролитом, андалузитом (sp); *10* – палеопротерозой – тейская серия, пенченгинская свита: мраморы, сланцы кристаллические (pn); *11–12* – высокометаморфизованные толщи амфиболитовой и гранулитовой фаций Ангаро-Канского выступа: *11* – архей-нижнепротерозойские гнейсы енисейской серии (en), *12* – архейские гнейсы и чарнокиты кузеевской толщи (kz); *13* – изограды индекс-минералов метаморфизма низких и умеренных давлений: Bt-биотита, ранняя (Bt_1), поздняя (Bt_2); *Amf*-амфибола, *Grt*-граната, *St*-ставролита; *14* – локальное проявление кианит-хлоритоидных, кианит-гранатовых бластомилонитов; *15* – геологические границы (а), разломы (б); *16* – Горевское свинцово-цинковое месторождение; *17* – номера скважин глубинного бурения.

ломитами; верхняя подсвита сложена известняками, слюдистыми известняками, известково-слюдистыми сланцами. Суммарная мощность свиты около 2000–2410 м. Генетические типы морских отложений известняковой (флишоидной) толщи представлены: 1) терригенными отложениями карбонатного и силикатного состава (карбонатные турбидиты, тиховодные пелагические отложения силикатного состава), оползневыми карбонатными отложениями; брекчиевыми (осыпными) отложениями; 2) хемогенными пелагическими карбонатными отложениями; 3) хемогенными осадками со значительной долей эксгаляционного (вулканогенного) материала. Карбонатные турбидиты преимущественно распространены в верхней подсвите, присутствие их в нижней подсвите в ассоциации с углеродсодержащими известняками и углеродистыми сланцами с содержаниями $C_{орг}$ от 7.3 до 18.8% (Сараев, Тимошина, 2000) указывает на общий глубоководный характер отложений горевской свиты (Сараев, 1990; Пономарев и др., 1991, 1991а). Литологические и структурные особенности осадочных отложений горевской свиты позволили реконструиро-

вать обстановку седиментации как проксимальную присклоновую (Хабаров, 1994; Кузнецов и др., 2019). Это подтверждается широким развитием карбонатных турбидитов, наличием оползневых брекчий и текстур осадочных деформаций (Сараев, 1990; Хабаров, 1994).

Недавно получены Pb–Pb возрасты карбонатных пород горевской свиты широкинской серии 1020 ± 70 млн лет и дадыктинской свиты тунгусикской серии 1020 ± 20 млн лет в Каменской структурно-формационной зоне, которые, по мнению авторов (Кузнецов и др., 2019), являются первыми прямыми датировками рифейских отложений Енисейского кряжа. На основе корреляции рифейских карбонатно-терригенных отложений Енисейского кряжа с отложениями гипостратотипа рифея других регионов Сибири изотопный возраст границы среднего рифея (мезопротерозоя) и верхнего рифея (неопротерозоя) определяется как 1030 млн лет (Кузнецов и др., 2019). На этом основании с учетом данных Sr-хемостратиграфии возраст известняков тунгусикской и широкинской серий определяется как верхнерифейский (Вишневская и др., 2012; Кузнецов и др., 2019).

На отложениях горевской свиты согласно залегает свита сухого хребта, сложенная филлитами, углеродистыми филлитами, хлоритоидными сланцами, кварцитопесчаниками и кварцитами (Легенда..., 2002), детально описанная в опорном разрезе к востоку от Горевского месторождения (Писарев, 1990).

Терригенно-карбонатные толщи мезо- и неопротерозоя (средний-поздний рифей) метаморфизованы и образуют приангарский полиметаморфический комплекс неопротерозойского возраста. Степень метаморфизма пород варьирует от уровня фации зеленых сланцев до эпидот-амфиболитовой фации андалузит-силлиманитовой фациальной серии низких давлений (Лиханов, Ревердатто, 2016). Калий-аргоновым датированием двух монофракций слюд из одного штуфа кристаллических гранат-двуслюдяных сланцев сухопитской серии (скважина 183) установлены этапы регионального метаморфизма с возрастом 805 ± 14 млн лет (биотит) и дислокационного метаморфизма около 608 ± 10 млн лет (мусковит). Результаты по датированию регионально-метаморфизованных метапелитов согласуются в пределах ошибок метода с Ar–Ar и U–Pb возрастами прорывающего их бимодального дайкового пояса (797–792 млн лет), представленного метагаббро-идами и гранитами (Likhanov, Santosh, 2017; Лиханов и др., 2013). Эти данные являются свидетельствами раннего этапа проявления неопротерозойского континентального рифтогенеза на западной окраине Сибирского кратона. Растяжение коры и ассоциирующий с ним бимодальный магматизм этой эпохи, связанной с проявлением плюмовой активности и распадом суперконтинента Родиния, установлены в других регионах мира, входящих в состав крупных магматических провинций (Ernst et al., 2008). Постгренвильские события коррелируются с аккреционно-коллизионными процессами вальгальской складчатости с пиками орогенеза 810–790 и 730–720 млн лет (Likhanov, Santosh, 2019).

Калий-аргоновый возраст монофракции биотита из апоглинистых слюдистых кристаллических известняков (р. Степановка, скв. 165) составил 622 ± 10 млн лет. Химическим U–Th–Pb методом *in situ* по монациту в гнейсах (р. Тасеева) выявлен пик вальгальского постгренвильского тектонического события с возрастом 722 ± 32 млн лет, отвечающего возрастам исаковского островодужно-офиолитового и борисихинского офиолитового комплексов на северо-западе кряжа (Козлов и др., 2020).

Наиболее древними магматическими образованиями являются геохронологически недатированные метапикриты и метабазальты с прослоями подушечных лав и карбонатных пород. Метаморфизм этих пород в раннем неопротерозое на рубеже около 800 млн лет отвечал условиям эпидот-амфиболитовой фации до низов амфиболитовой фации (Лиханов, Ревердатто, 2016). В раннем кембрии (523 млн лет тому назад) эти породы были повторно (после 622–608 млн лет) локально метаморфизованы. Об этом свидетельствуют данные Ar–Ar возраста биотита (523 ± 6 млн лет) из гранат-биотит-кварц-плагиоклазовых сланцев, чередующихся с мраморизованными известняками и метапикробазальтами в нижней части разреза (р. Нижняя) метапикрит-базальтовой толщи (рис. 2).

Интрузивные базиты представлены небольшими телами метабазальтов со слюдой и гранатом (“слюдяные диабазы, р. Ангара”) (Кузнецов, 1988) мощностью до 20 м и дайками долеритов. Последние образуют два разноориентированных пояса роев даек: горевского северо-западного направления (раннего) и секущего его белокопытовского (усть-ангарского) северо-восточного направления (позднего). U–Pb возраст долеритов белокопытовского пояса, рвущих сухопитскую толщу, метапикрит-базальты и метакарбонаты горевской свиты по бадделеиту 626 ± 4 млн лет (Метёлкин, 2012). Гранитоидный магматизм в регионе представлен лейкогранитами глушихинского комплекса (стрелковский массив, устье р. Ангара) с U–Pb возрастом циркона 718 ± 9 млн лет (Верниковская и др., 2003), ограничивает время накопления карбонатной толщи гораздо древнее, чем 730–750 млн лет.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЗРЕЗОВ ВУЛКАНОГЕННОЙ ТОЛЩИ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОД

Типовой разрез метапикрит-базальтовой толщи обнажается в районе р. Нижняя и ниже ее устья, а

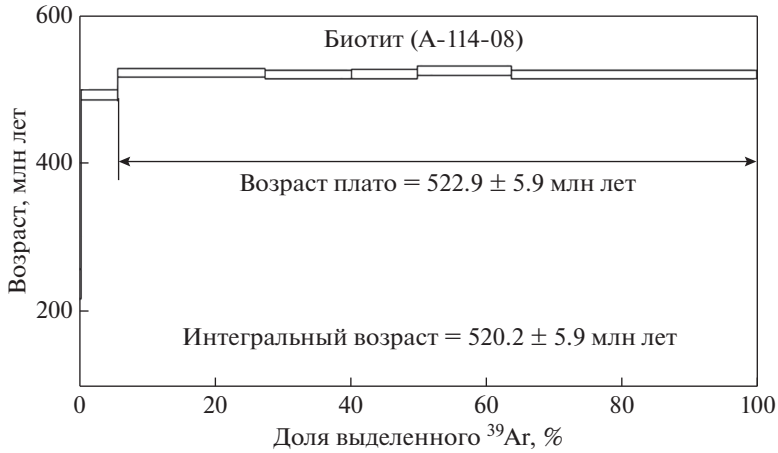

Рис. 2. Результаты $^{39}Ar/^{40}Ar$ датирования биотита из гранат-биотит-кварц-плагиоклазовых сланцев. Приведен интегральный возраст; стрелками показан возраст, рассчитанный по методу плато.

также на левом и правом берегах р. Енисей напротив Белокопытовских островов. Наиболее полное представление о составе и строении толщи дают выходы в коренных обнажениях на левом берегу р. Енисей ниже устья р. Нижняя (Докембрийские..., 1986; Корнев и др., 1998). Положение пикрит-базальтовой толщи под углеродистыми филлитами низов горевской свиты установлены глубоким бурением в районе верховьев р. Степановка.

Разрез толщи начинается в 300 м ниже устья р. Нижняя и продолжается вниз по Енисею на 1.5 км (рис. 3). В береговых обнажениях вскрываются дислоцированные, интенсивно кливажированные метаморфизованные породы базальт-пикробазальт-пикритового состава, превращенные в амфиболиты, плагиоклаз-амфиболовые, тремолит-актинолитовые, серпентин-актинолитовые и хлорит-актинолитовые сланцы. В разрезе наблюдается преимущественно нижняя часть толщ с наиболее мафическим составом пород, подвергшихся метаморфизму от зеленосланцевой до эпидот-амфиболитовой фаций.

Обн. 161, 162. Скальные выходы альбит-хлорит-актинолитовых пород (Пл + Хл + Акт + Кв + + Руд)* пикробазальтового состава. Здесь и далее в тексте приняты следующие сокращения минералов: Акт-актинолит, Амф-амфибол, Би-биотит, Ил-ильменит, Ка-кальцит, Кв-кварц, Пл-плагиоклаз, Руд-рудный минерал, Серп-серпентин, Трем-тремолит, Хл-хлорит, Эп-эпидот. В качестве примеси отмечаются: тремолит, кумингтонит, эпидот, карбонат, биотит, ильменит, пирит. Породы массивные, реже сланцеватые, тонкозернистые, серовато-зеленого цвета, грубополосчатые: чередование меланократовых и более лейкократовых полос. В некоторых случаях видны пирокластические туфовые текстуры: отдельные остроугольные обломки размером до 5 см наблюдаются в тонкозернистой основной массе. В нижней половине горизонта метапикробазальтов наблюдаются прослои мраморизованных слюдистых известняков мощностью до 8–10 м. Мощность пачки – около 270 м.

Обн. 163. Туфобрекчия пикробазальтового хлорит-актинолитового состава (Акт + Хл + Би + Пл + + Кв + Руд). Остроугольные обломки размером до 10–20 см составляют около 20% объема породы. Состав их однообразный. В пробу 163 взята вмещающая обломки основная масса. Мощность 35 м.

Обн. 164. Хлорит-актинолитовый сланец (Хл + + Акт + Трем + Би + Пл + Ка + Ил + Руд) пикробазальтового состава. Однородная рассланцованная пластообразная порода мощностью около 10 м вмещает дайку метадолеритов мощностью 0.5 м порфировой структуры (Обн. 165). Порфировые выделения плагиоклаза размером до 3–4 мм составляют 3–5% объема породы.

Обн. 166. Метабазит-хлорит-альбит-актинолитовая порода (Хл + Пл + Акт + Би + Кв + Руд) базальт-пикробазальтового состава. Характерна шаровая (подушечная) отдельность (рис. 4а, 4в, 4г). Размеры шаров достигают 0.5–1 м в диаметре, они слабо вытянуты по направлению слоистости. Отмечается миндалекаменная текстура. Миндалины выполнены кальцитом. Между “подушками” наблюдается карбонат и биотит. Пиллоу-лавы секутся дайками долеритов (мощн. 0.3–1 м) белокопытовского пояса (рис. 4б). Мощность 5–12 м.

Обн. 167–169. Серпентин-актинолитовый сланец (Серп + Акт + Хл + Ка + Би + Руд) пикритового состава, сульфидизированный (пирит, галенит, сфалерит, пирротин). Местами наблюдаются псевдоморфозы серпентина и амфиболов очевидно по оливину и клинопироксену. Мощность 210 м.

Обн. 170, 171. Амфибол-плагиоклазовый сланец (Амф + Пл + Кв + Хл + Эп + Ка + Руд) базальтового состава. Выше данные породы перекрывается лавами метабазальтов участками с шаровой отдельностью с линзами и включениями кремнистых пород. Мощность 110–115 м.

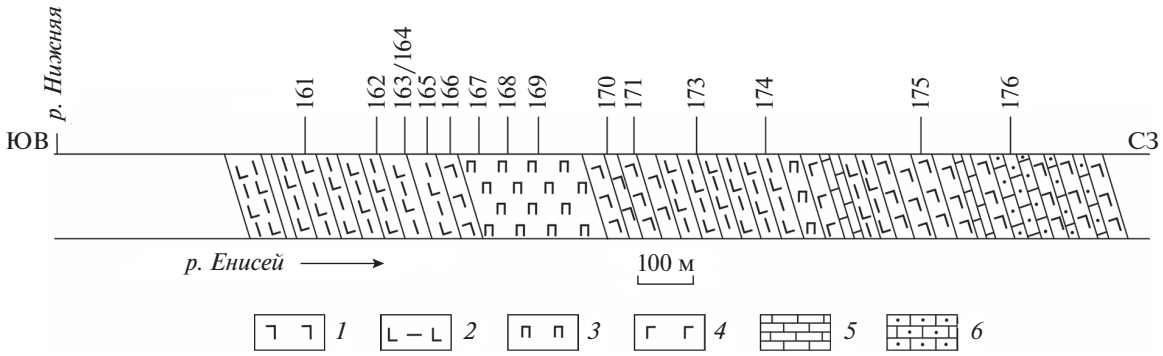

Рис. 3. Схематический геологический разрез пикрит-базальтовой нижнеречинской толщи по левому берегу р. Енисей, ниже устья р. Нижняя. *1* – хлорит-альбит-актинолитовые сланцы, амфиболиты базальтового (долеритового) состава; *2* – хлорит-актинолитовые сланцы пикробазальтового состава; *3* – серпентин-актинолитовые сланцы пикритового состава; *4* – амфибол-плагиоклазовые породы базальтового (габброидного) состава; *5* – мраморизованные карбонатные породы; *6* – терригенно-карбонатные породы с включениями биотит-карбонат-кремнистых сланцев.

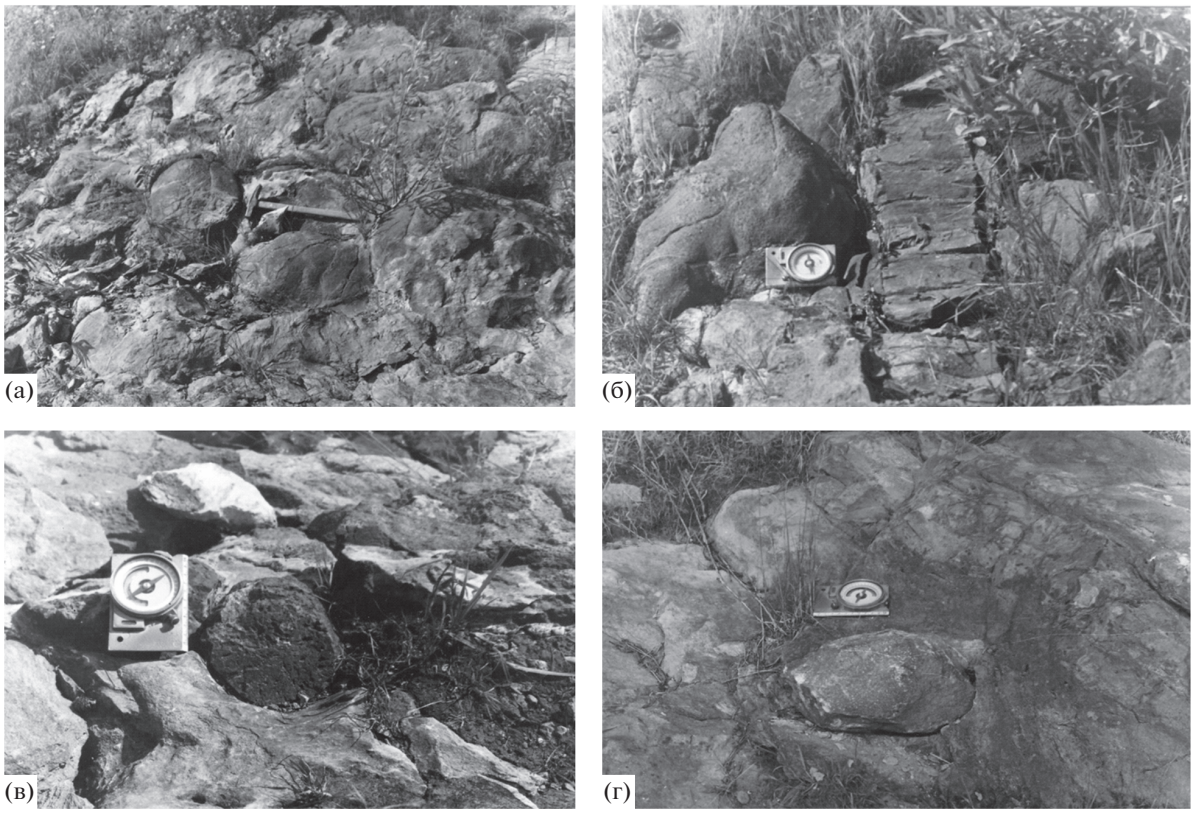

Рис. 4. (а) Метабазальты с типичной отдельностью пиллоу-лав нижнеречинской толщи, (б) метабазальты, секущиеся дайкой долеритов ведугинского комплекса белокопытовского пояса, (в, г) метапикробазальты нижнеречинской толщи с включениями метабазальта с шаровой отдельностью. Левый берег р. Енисей, в 750–800 м ниже устья р. Нижняя.

Обн. 172–174. Актинолит-хлоритовые сланцы базальтового и пикробазальтового состава (Акт + + Хл + Ка + Би + Эп + Пл + Кв + Серп + Руд). Метапикробазальты содержит пачку пород мощностью около 3 м, насыщенную включениями размером до 15–20 см, сложенными мелкозернистой актинолитовой массой. Далее по ходу среди метапикробазальтов обнажаются дайки метадолеритов, сменяющиеся серпентин-тремолитовыми породами (метапикритами). Выше метапикритов залегают амфиболизированные габбробазальты с прослоями и линзами карбонатных пород, сменяющиеся хлорит-актинолитовыми сланцами пикробазальтового состава. Общая мощность 350–400 м.

Обн. 175. Амфиболиты базальтового состава (Акт + Пл + Хл + Би + Ка + Руд). Породы содержат в своем составе маломощные прослои и линзы карбонатов. Мощность 200 м.

Обн. 176. Биотит-плагиоклаз-карбонат-кварцевые породы (Би + Пл + Ка + Амф + Кв + Руд) терригенно-карбонатного состава с прослоями актинолит-карбонатных пород и с включениями обломков карбонатно-кремнистых образований. Среди них выделяются мелкие линзы и прослои (до 0.5 м) крепких мелкозернистых слоистых биотит-карбонат-кремнистых сланцев с тонкой вкрапленностью магнетита (до 10–15 об. %). Эти породы перекрываются лавами метабазальтов. Мощность 250 м.

Общая мощность вулканогенной толщи в данном разрезе 1400–1450 м. Не исключено, что наблюдаемая видимая мощность разреза несколько завышена из-за сильной дислоцированности пород и отсутствия в коренных обнажениях взаимоотношения толщи с ниже- и вышезалегающими породами.

В левом борту р. Енисей, в 700–800 м выше устья р. Нижняя, наблюдаются коренные обнажения темносерых тонкослоистых мраморизованных биотитсодержащих известняков, сменяющихся пачкой тонкополосчатых гранат-биотит-плагиоклаз-кварцевых сланцев (аз. пад. слоистости 50°), а затем (200–250 м ниже по течению) чередованием темно-серых и светло-серых мраморизованных известняков. Ar–Ar возраст коричневато-красного (под микроскопом) биотита 523 млн лет (проба А-114-08, рис. 2).

Заслуживает внимания фрагмент разреза описываемой толщи в приустьевой части р. Нижняя. В 75 м ниже устья р. Нижняя в левом борту р. Енисей обнажается амфибол-плагиоклазовое метагаббро. В 40 м ниже устья наблюдается чередование светло-серых мраморизованных известняков с горизонтами мощностью до 1–2 м метапикробазальтов. В 200–250 м выше устья р. Нижняя подобные мраморизованные известняки в коренных обнажениях преобладают. Судя по элементам залегания слоев, разрез толщи в районе р. Нижняя наращивается в северо-восточном направлении. Следовательно, можно полагать, что в разрезе этой толщи наряду с метаморфизованными лавами, туфами и туфобрекчиями базальт–пикробазальт–пикритового состава представлены пачки чередования мраморизованных известняков, метабазитов и тонкослоистых слюдисто-кварцевых (±гранат) сланцев. Чередование горизонтов метабазитов с пластами мраморизованных известняков можно рассматривать как приконтактовую зону вулканогенной пикрит-базальтовой толщи с карбонатной горевской свитой.

Отдельные фрагменты вулканогенной толщи с перерывами обнажаются в правом борту р. Енисей от устья р. Белокопытовка до устья р. Каменушка, разрез наращивает предыдущий, обнажающийся по левому берегу р. Енисей от устья р. Нижняя. Судя по строению разреза и структуры толщи, здесь вскрываются фрагменты средних и верхних частей разреза вулканогенных образований. Состав вулканогенных пород на протяжении 2.5–2.7 км довольно однообразный: это тонкозернистые плагиоклазовые порфириты базальтового состава с редкой мелкой (0.3–0.5 мм) вкрапленностью плагиоклаза, реже амфибола. Породы сильно изменены, в основном карбонатизированы. В проанализированных 13 пробах содержание CaO = 19–27 мас. %, ППП = 14–22 мас. %. Преобладающий минеральный состав: Би + Хл + + Амф + Ка + Эп + Руд. На северо-западе, в верхней части разреза, в одном километре выше устья р. Каменушка обнажаются тёмно-серые и светло-серые мраморизованные известняки и известковистые кварцево-слюдистые сланцы, содержащие отдельные мощные пластовые тела, а затем и горизонты (до 10 м) метаморфизованных базальтовых порфиритов. Не исключено, что и в данном случае мы имеем приконтактовую (приграничную) зону вулканогенной пикрит-базальтовой толщи с вышележащей карбонатной горевской рудоносной свитой. В этой зоне пластовые тела метабазитов представляют собой серию силлов, внедренных в карбонатную толщу. Известняки на контакте с силами уплотнены, подвергнуты перекристаллизации – мраморизации.

На левом берегу Енисея, напротив р. Белокопытовка в отдельных выходах обнажаются карбонатизированные плагиоклазовые порфириты базальтового состава, среди которых установлено два пластообразных тела мощностью около 0.5–0.7 м биотит-амфибол-карбонатных сланцев (Би + Амф + Ка + Хл + Руд), отличающихся повышенным содержанием биотита, а по петрохимическому составу соответствующих высококалиевым базальтам-трахибазальтам (см. табл. 1, 2, образцы А-222-82, А-224-82). Биотитсодержащими являются и метабазиты, представленные в образцах А-220-82 и А-221-82, отобранных из этой же пачки. По петрохимическому составу они отвечают базальтам повышенной щелочности (K_2O – 2.0–2.7%). Аналогичные биотитсодержащие высококалиевые базальты-трахибазальты отмечены и на другом участке – в крупноглыбовых свалах в левом борту р. Нижняя, в 100 м выше устья (обр. А-232-82, K_2O = 4.88 мас. %). Следовательно, биотитсодержащие базиты повышенной щелочности имеют видимо заметное распространение среди пород пикрит-базальтовой ассоциации в районе р. Нижняя.

Взаимоотношение пикрит-базальтовой толщи с однозначным залеганием под углеродистыми филлитами нижней пачки горевской свиты установлены в скв. 161, на периклинальном замыкании Степановской антиклинали. Приводим послойное описание разреза от устья до забоя (0–398 м) с указанием истиной мощности слоев:

Слой 1. 0–1.5 м – неоген-четвертичные песчано-галечные отложения. Мощность 1.5 м.

Слой 2. 1.5–52.0 м – филлиты углеродистые темно-серые до черных с послойным выделением

пирита и пирротина (мощн. слойков 2–3 см). Первая пачка горевской свиты. Мощность 50 м.

Слой 3. 52.0–60.5 м – сланцы по вулканитам кальцит–биотит–хлорит–амфиболовые темно-серые, с небольшими миндалинами кальцита, устанавливаемыми под микроскопом (до 0.5 мм) и визуально (до 3 мм). Сланцы пронизаны прожилками кальцита, содержащих вкрапленность пирита и сфалерита (до 1 об. %) 2.8 м. В интервале 55.8–60.3 м сланцы прорывает дайка долеритов мелкокристаллических темно-серых, в эндоконтактах с афанитовыми зонами закалки (ведугинский комплекс, белокопытовский пояс). Мощность сланцев 3 м.

Слой 4. 60.5–142.5 м – сланцы кварц-биотит-мусковит-кальцитовые слоисто-полосчатые с вариациями кальцита, биотита и мусковита, рудоносные. Отмечены линзовидные прослои (2–2.5 см) кальцита под углом 45° к оси керна. В инт. 61.7–64.2 м породы преимущественно кремнистые с оруденением сфалерита (до 20–30%) и галенита (1–3%), с которыми ассоциируют биотит, кальцит, анкерит, хлорит в качестве примесей. Истинная мощность тела около 1.8 м. Среднее содержание по результатам химического анализа семи керновых проб по свинцу составляет 0.28 мас. %, по цинку – 3.28 мас. %. Руды преимущественно цинковые с отношением свинца к цинку 1 : 11. Минимальные содержания Pb и Zn соответственно составляют 0.10 и 0.13 мас. %, максимальные – 0.74 и 16.3 мас. %. В инт. 89.0–142.5 м подрудная пачка представлена сланцами по вулканитам кварц-кальцит-хлорит-биотитовыми с биотит-хлоритовыми прослоями (видимая мощность 0.5–1 м), содержащими убогую минерализацию халькопирита в линзах кальцита вдоль плоскостей рассланцевания. Мощность 77 м.

Слой 5. 142.5–156.0 м – метабазальты кальцит-биотит-плагиоклазовые с эпидотом, массивные, темно-серые, с вкрапленностью пирита и сфалерита. Мощность 12 м.

Слой 6. 156–241.0 м – метапикриты серпентин-хлорит – актинолитовые с примесью кальцита зелёного, яблочно-зеленого цвета слабосланцеватые, в интервале 210.0–241.0 м они более массивные. Мощность 81 м.

Слой 7. 241.0–296.0 м – сланцы кварц-кальцит-мусковит-биотитовые с вариациями в составе кальцита, мусковита и биотита, аналогичные слою 4, но менее окремненные, с мелко вкрапленным пиритом. В инт. 247.0–296.0 м в кальцитовых и кварц-кальцитовых прожилках с пиритом встречена редкая минерализация галенита, реже сфалерита вдоль плоскостей рассланцевания. Содержание Pb по результатам трех штуфных проб варьирует в пределах 0.1–0.37 мас. %, Zn – 0.03–1.51 мас. %. Породы рудного интервала обладают повышенной кремнистостью. Мощность слоя – 47 м.

Слой 8. 296.0–368.0 м – сланцы по вулканитам кварц-кальцит-хлорит-биотитовые с примесью амфибола (до 1%). Мощность 60 м.

Слой 9. 368.0–398.0 м – сланцы кварц-биотит-мусковит-кальцитовые аналогичные слою 4, но минерализованные пиритом и пирротином (до 1 мас. %). Мощность 14 м. Забой.

Суммарная мощность вскрытого скважиной разреза кровли пикрит-базальтовой толщи (слои 3–9) не менее 270 м. В ее составе преобладают разнообразные сланцы по базальтам и пикритам. Нижняя (слои 7–9) и верхняя части (слои 3–5) разреза базальтов обладают характерной миндалекаменной текстурой, что свидетельствует об их вулканогенной природе. Между сланцами основного состава залегают массивные метабазальты кальцит-биотит-плагиоклазовые с эпидотом (слой 5) и метапикриты (слой 6). В целом отмечается хорошая визуальная корреляция разреза пород скв. 161 по петрографии и метаморфизму, а также по петрохимии с фрагментами типового разреза по р. Енисей. Установлена корреляция между слоями 6 метапикритов и скальными обнажениями 167–169 метапикритов, метабазальтами слоя 5 с обнажениями 166, 170, 171, 175 метабазальт-пикробазальтов. Рудная минерализация галенита и сфалерита по скважине тяготеет к сланцам (слои 3, 4 и 7), в породах разреза по Енисею она отмечена в метапикритах (обнажение 167). Подушечных лав и туфогенных пород по скважине не обнаружено, что, вероятно свидетельствует о фациальной изменчивости пикрит-базальтовой толщи по латерали и вертикали.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Содержания главных элементов в породах получены рентгенофлуоресцентным методом в ИГМ СО РАН на рентгеноспектральном анализаторе VRA-20R фирмы “Carl Zeiss Jena”: погрешности определения не превышают 5 отн. %. Концентрации редких и редкоземельных элементов установлены методом ICP-MS на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (Finigan Mat) с ультразвуковым распылителем U-5000AT+. Пределы обнаружения редкоземельных и высокозарядных элементов от 0.005 до 0.1 мкг/г. Точность анализа составляла в среднем 2–7 отн. %. Работы выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. U, Th и K определены гамма-спектрометрическим методом, кроме того, содержания U и Th контролировалось лазерно-люминесцентным и калориметрическим методами.

Ar–Ar изотопное датирование биотита выполнено в Аналитическом центре ИГМ СО РАН на масс-спектрометре Micromass Noble gas 5400 (аналитик А.В. Травин) методом ступенчатого прогрева, описанным в работе (Лиханов и др.,

2018). В полученных спектрах наблюдалось четкое плато, средневзвешенное по которому и принято за возраст закрытия K–Ar изотопной системы в соответствующем минерале.

ПЕТРОХИМИЯ

В приведённом разрезе по левому берегу р. Енисей, ниже устья р. Нижняя, мощность существенно вулканогенной толщи около 1400 м. По объему метапикриты составляют 15%, метапикробазальты 48%, метабазальты 20% и карбонатно-терригенные породы 17% разреза. Метапикриты характеризуются высокими содержаниями (в мас. %) MgO (23.7–26.8), Fe_2O_3 (12.6–14.6), повышенными TiO_2 (1.2–1.4), низкими SiO_2, CaO и щелочей (табл. 1). Повышенными величинами этих же оксидов отличаются и составы метапикробазальтов. Средние значения по 7 проанализированным пробам составляют (мас. %): TiO_2 = 2.1; Fe_2O_3 = 11.8; MgO = 14.2. Кроме того, в них заметно больше CaO = 9.5% и щелочей (Na_2O = 2.3; K_2O = 0.37%). Сходные петрохимические черты присущи метабазальтам и метагабброидам, ассоциирующим с метапикрит-пикробазальтовыми в этой же нижней половине разреза толщи. Метабазальты высокотитанистые, высокожелезистые, с повышенным содержанием магния (в мас. %): TiO_2 = 1.94; Fe_2O_3 = 12.9; MgO = 8.9. Для них характерны более высокая щелочность: $Na_2O + K_2O$ до 4.2% и содержание P_2O_5 до 0.5%. По общей щелочности метабазальт-пикробазальты отклоняются от нормального петрохимического ряда в сторону умеренно-щелочного, субщелочного, что сочетается с их повышенной титанистостью и железистостью (табл. 1; рис. 5). Сказанное подтверждается тем, что в составе вулканогенной толщи на двух участках среди метабазитов нормального ряда установлены небольшие пластовые выходы субщелочных высококалиевых (K_2O от 3.0 до 3.7–4.9%) пород, по петрохимическому составу близких к трахибазальтам. Породы высокотитанистые (TiO_2 = 3.0–3.4%), с повышенным содержанием P_2O_5 (до 0.5%), но метасоматически изменены – карбонатизированы, характеризуются пониженным содержанием Na_2O. Кроме того, эти субщелочные базиты отличаются повышенным содержанием тория. Его среднее значение по четырем пробам составляет 4.5 г/т, против 1.9–1.8 в метабазальтах нормального ряда (табл. 1). На геологических картах ГП "Красноярскгеолсъемка" субщелочные и щелочные разновидности пикритов и базальтов выделяются в самостоятельный субвулканический степановский комплекс, интрузии которого проникают в горевскую (токминскую) свиту (Качевский и др., 1998; Качевский, Зуев, 2005).

Значительная часть разреза вулканогенной толщи фрагментарно обнажается по правому берегу р. Енисей от устья р. Белокопытовка до устья р. Каменушка, а также по левому берегу напротив Белокопытовских островов в 2.5–4 км ниже устья р. Нижняя. Здесь отобрано и проанализировано 22 пробы вулканогенных пород, которые по составу оказались метабазальтами. Породы сильно изменены, карбонатизированы. Петрохимический состав их очевидно близок к метабазальтам, где они ассоциируют с пикритами; по содержанию TiO_2 они не различаются (табл. 1, 2). Судя по содержанию и распределению радиоактивных элементов, особенно устойчивого при метаморфизме тория, выборки базальтов по обоим берегам Енисея довольно однородные, а их составы также не различаются (табл. 3).

Карбонатные породы, развитые преимущественно в нижних и верхних горизонтах существенно вулканогенной толщи, представлены кальцитовыми мраморами с содержанием CaO до 28–34% и потерь при прокаливании до 27–32%, а также доломит-кальцитовыми породами с концентрацией MgO до 6–7%.

РЕДКИЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В пикритах отмечается максимальная концентрация Cr, Co и Ni, которая уменьшается в пикробазальтах, а затем в базальтах, коррелируя со снижением в них содержания MgO (табл. 1). В пикритах минимальные содержания несовместимых редких элементов: Rb, Cs, Ba, Sr, Zr, Hf, Nb, Ta, Th и U. Величина примеси их заметно возрастает в пикробазальтах, базальтах и габброидах. За исключением пикритов, содержание Sc и Y в других породах рассматриваемой ассоциации по существу не меняется. Следует указать и на существенную (в 2–4 раза) обогащенность метагабброидов V и Sr. От метабазитов нормального ряда резко отличаются высококалиевые, высокотитанистые субщелочные метавулканиты – трахибазальты, которые в 4–8 раз обогащены Rb, Cs, и в 1.5–3 раза Ba и высокозарядными элементами – Zr, Hf, Nb, Ta, Th и U (табл. 1, рис. 6, 7). В них также повышена величина примеси Cr и Ni, в меньшей мере Co.

О парагенетическом единстве рассматриваемой ассоциации метаморфизованных пикритов, пикробазальтов, базальтов и габброидов убедительно свидетельствуют данные о содержании и распределении редкоземельных элементов (РЗЭ). Содержания РЗЭ в них близки и обычно в метабазальтах концентрация РЗЭ лишь в 1.5–2 раза выше, чем в метапикритах. Обращает на себя внимание удивительное сходство спектров распределения РЗЭ в разных породах данной ассоциации (рис. 6). $(La/Yb)_n$ отношение в них колеблется в пределах от 6 до 7, $(La/Sm)_n$ – от 1.6 до 2.2, $(Gd/Yb)_n$ – от 2 до 3, а величина Eu/Eu* аномалии составляет 0.9–1.0.

Таблица 1. Содержание петрогенных (мас. %) и редких (г/т) элементов в метавулканогенных породах, метатерригенных сланцах и мраморах нижней части разреза толщи

Компонент	Метабазальты			Высоко-K метабазальты		Метапикробазальты			Метапикриты	Метагабброиды		Grt-Bt-Qz сланцы	Мраморы
	165	A-210-82	A-234-82	A-224-82	A-232-82	162	164	173	167	170	171	A-114-08	A-235-82
SiO_2	44.44	46.81	41.77	46.13	41.24	44.47	42.28	43.15	37.85	45.85	42.75	59.04	18.66
TiO_2	1.33	3.12	1.57	3.03	3.36	1.94	2.51	1.55	1.62	2.50	4.67	1.12	0.17
Al_2O_3	14.16	14.49	12.41	17.05	18.16	9.6	11.25	10.79	7.88	15.91	14.40	15.17	3.01
Fe_2O_3	2.37	13.22	12.90	18.94	7.33	1.66	1.41	3.11	5.03	1.87	4.16	11.64	4.56
FeO	9.32	–	–	–	–	8.75	10.34	8.48	8.75	7.69	9.89	–	–
MnO	0.18	0.13	0.14	0.08	0.14	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.15	0.29
MgO	9.16	8.98	8.47	3.42	2.11	14.27	17.56	16.63	24.07	9.06	7.21	4.02	6.72
CaO	10.26	5.70	13.99	5.55	13.89	11.56	7.06	7.85	6.66	10.65	10.59	5.34	34.01
Na_2O	2.83	3.75	1.11	0.31	0.67	2.94	1.31	2.32	0.38	2.49	3.29	1.42	0.62
K_2O	0.79	1.13	0.88	3.71	4.88	0.14	0.19	0.86	0.03	0.28	0.86	1.35	0.05
P_2O_5	0.2	0.49	0.17	0.35	0.52	0.37	0.3	0.27	0.23	0.32	0.33	0.14	0.04
LOI	4.95	2.10	5.21	1.19	7.38	4.15	5.55	5.04	7.34	3.21	1.77	0.19	31.67
Total	99.99	99.92	99.62	99.76	99.68	100.02	99.93	100.22	100.01	100.00	100.10	99.97	99.99
Sc	30	33.00	25.00	26.00	34.00	27	33	25.00	19.30	33.00	26.00	27.00	5.50
V	202	283.00	182.00	123.00	306.00	196	280	182.00	199.00	281.00	690.00	242.00	32.39
Cr	551	125.00	690.00	533.00	757.00	553	828	834.00	1600.00	63.00	26.00	176.00	24.99
Co	54	40.00	62.00	44.00	95.00	60	71	76.00	101.00	24.00	58.00	37.00	25.06
Ni	190	51.00	394.00	348.00	265.00	349	388	482.00	789.00	81.00	49.00	60.00	131.47
Rb	17.7	31.00	30.00	207.00	169.00	1.87	6.3	27.00	3.40	4.30	23.00	54.00	2.45
Sr	248	277.00	262.00	109.00	142.00	291	111	174.00	99.00	910.00	736.00	179.00	367.27
Y	20	29.00	18.10	11.70	28.00	19.6	22	17.90	14.20	20.00	25.00	34.00	16.09
Zr	94	158.00	99.00	216.00	256.00	125	147	118.00	95.00	119.00	167.00	192.00	57.47
Nb	10.7	34.00	16.20	42.00	51.00	33	30	20.00	17.70	24.00	33.00	12.10	3.18

Таблица 1. Окончание

Компонент	Метабазальты			Высоко-K метабазальты		Метапикробазальты			Метапикриты	Метагабброиды		Grt-Bt-Qz сланцы	Мраморы
	165	A-210-82	A-234-82	A-224-82	A-232-82	162	164	173	167	170	171	A-114-08	A-235-82
Cs	1.98	8.20	3.60	20.00	9.00	0.64	3	8.20	0.24	2.50	5.40	0.69	0.20
Ba	190	1290.00	150.00	1040.00	450.00	53	65	454.00	8.30	169.00	790.00	564.00	19.00
La	11.7	22.00	13.20	18.50	27.00	14.3	20	11.90	10.60	16.70	21.00	52.00	17.82
Ce	26	51.00	28.00	41.00	61.00	30	44	26.00	24.00	37.00	48.00	103.00	33.69
Pr	3.3	6.90	3.40	5.30	8.00	4	5.8	3.30	3.20	5.20	6.50	11.90	3.94
Nd	13.7	29.00	14.90	21.00	33.00	16.3	24	14.30	14.20	22.00	27.00	42.00	15.66
Sm	3.6	7.30	3.80	4.90	7.60	4.5	5.8	4.00	4.10	5.80	6.50	7.70	3.11
Eu	1.1	2.40	1.13	1.34	1.83	1.82	1.89	1.20	1.03	1.72	1.92	1.52	0.98
Gd	3.7	7.20	3.80	3.90	7.30	4.3	5.5	4.00	3.40	5.30	6.50	7.10	3.23
Tb	0.59	0.98	0.55	0.51	1.08	0.67	0.85	0.59	0.50	0.78	0.94	1.06	0.42
Dy	3.6	5.60	3.20	2.80	5.90	3.8	4.6	3.40	2.80	4.20	5.00	6.10	2.58
Ho	0.7	1.03	0.64	0.49	1.05	0.78	0.81	0.65	0.53	0.79	0.87	1.15	0.55
Er	2.1	2.60	1.76	1.19	2.70	1.81	2.2	1.60	1.39	1.88	2.20	3.20	1.41
Tm	0.32	0.34	0.24	0.17	0.35	0.24	0.32	0.23	0.19	0.26	0.32	0.46	0.19
Yb	1.99	2.20	1.51	0.99	2.00	1.47	1.87	1.37	1.10	1.55	2.00	2.70	1.20
Lu	0.31	0.32	0.22	0.14	0.29	0.22	0.28	0.20	0.16	0.22	0.31	0.42	0.18
Hf	2.4	4.00	2.40	5.30	6.50	2.9	3.6	2.90	2.50	3.50	4.70	5.20	1.07
Ta	0.64	1.98	0.92	2.50	3.10	1.83	1.81	1.25	1.02	1.47	1.96	0.85	0.19
Th	1.65	2.80	1.95	3.60	5.00	2.2	3	2.20	1.45	2.00	2.80	19.50	2.55
U	0.31	0.66	0.39	0.24	1.63	0.51	0.59	0.55	0.43	0.52	0.71	2.30	0.32
La/Yb(n)	3.96	6.74	5.89	12.60	9.10	6.56	7.21	5.86	6.50	7.26	7.08	12.98	10.04
La/Sm(n)	2.04	1.90	2.19	2.37	2.23	2.00	2.17	1.87	1.63	1.81	2.03	4.25	3.61
Gd/Yb(n)	1.50	2.64	2.03	3.18	2.95	2.36	2.37	2.36	2.49	2.76	2.62	2.12	2.18
Eu/Eu*	0.91	0.99	0.89	0.90	0.74	1.24	1.00	0.90	0.82	0.93	0.89	0.61	0.93

Таблица 2. Содержание петрогенных (мас. %) элементов в вулканических и карбонатных породах средней и верхней части разреза толщи

Компонент	Метабазальты						Высоко-К базиты	Метапикробазальты				Метапикриты		Кальцитовые мраморы	Доломит-кальцитовые мраморы	
	А-208-82	А-211-82	А-214-82	А-220-82	А-221-82	А-226-82	А-222-82	161	163	166	174	168	169	176	176а	А-239-82
SiO_2	36.20	34.00	26.00	30.40	33.76	16.00	39.00	48.97	42.82	45.56	45.62	35.57	40.50	34.08	41.23	25.10
TiO_2	1.58	2.18	1.51	1.55	2.89	1.20	1.42	3.08	2.19	2.17	1.25	1.15	1.45	0.94	1.39	0.26
Al_2O_3	9.76	15.25	10.30	12.88	9.41	11.80	13.00	10.65	11.63	10.25	11.35	6.38	7.29	6.07	7.68	5.82
Fe_2O_3	1.12	2.79	–	2.29	1.65	2.06	1.21	1.09	1.62	1.56	0.70	5.71	3.42	2.83	8.23	2.35
FeO	7.01	6.00	7.40	9.30	5.93	8.51	6.75	9.41	9.40	9.25	10.61	7.49	8.33	9.04	4.42	–
MnO	0.16	0.28	0.18	0.16	0.21	0.30	0.09	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.15	0.17	0.06
MgO	2.82	1.50	3.00	3.47	3.67	5.00	5.60	13.28	13.22	12.69	14.82	26.87	23.67	1.39	5.24	6.02
CaO	19.94	19.00	26.50	14.24	21.50	29.00	16.00	7.23	11.19	11.78	10.09	4.71	7.03	28.42	18.58	31.01
Na_2O	1.89	2.70	0.30	0.65	1.29	0.21	0.89	1.34	2.11	2.85	2.16	0.19	0.18	1.26	0.49	0.15
K_2O	1.49	1.76	2.25	2.70	1.88	0.27	3.00	0.08	0.39	0.43	0.31	0.03	0.04	1.26	0.21	1.53
P_2O_5	0.25	–	–	0.21	0.87	–		0.46	0.36	0.39	0.26	0.17	0.22	0.44	0.41	0.08
LOI	17.05	14.60	21.78	20.88	15.51	26.78	12.64	4.21	5.00	2.92	2.69	9.56	7.74	23.43	14.00	27.11
Total	99.27	100.06	99.22	99.51	98.66	100.13	99.60	99.99	100.10	100.02	100.03	100.00	100.04	100.29	100.05	99.83
U	0.60	0.20	0.60	0.60	1.30	0.80	1.10	–	–	–	–	–	–	–	–	0.20
Th	2.00	1.50	2.80	2.00	4.60	1.40	4.60	–	–	–	–	–	–	–	–	3.50

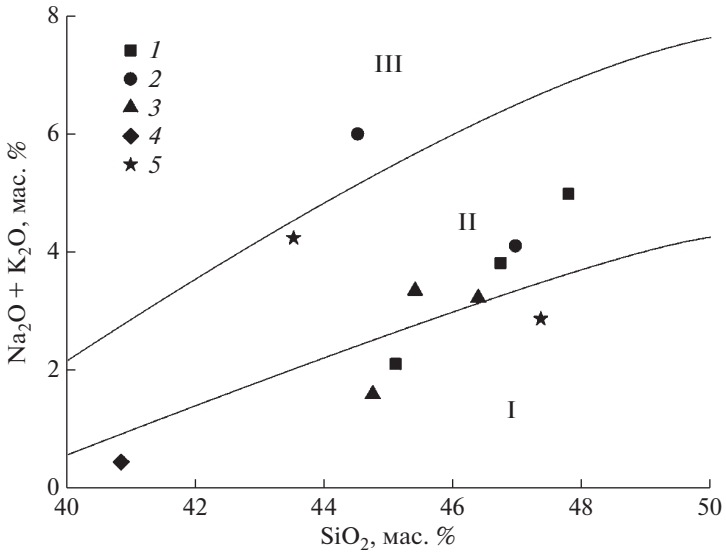

Рис 5. Положение вулканических пород метапикрит-базальтовой ассоциации на классификационной диаграмме: *1* – метабазальты, *2* – высококалиевые метабазальты, *3* – метапикробазальты, *4* – метапикриты, *5* – метагабброиды. Поля распространения пород: нормальной щелочности (I), субщелочных (II) и щелочных пород (III).

В целом, породы метапикрит–базальтовой толщи имеют хорошо фракционированные мультиэлементные спектры распределения, занимающие промежуточное положение между OIB и E-MORB, преимущественно недеплетированы Nb и Ta относительно Th и легких РЗЭ (рис. 7), что является типичным для внутриплитных базальтов, в частности, базальтов континентальных рифтовых зон (Stewart, Rogers, 1996), связь которых с глубинными мантийными источниками и плюмами является наиболее обоснованной. Геодинамическая принадлежность этих пород к группе внутриплитных базальтоидов, преимущественно к областям WPAB и WPTB, подтверждается использованием классификаций, основанных на соотношениях концентраций Zr–Nb–Y (Meschide, 1986) и Hf–Th–Ta (Wood, 1980) (рис. 8). Это отличает их от других основных пород Заангарья – метабазитов Рыбинско-Панимбинского вулканического пояса (Ножкин и др., 2011) и метавулканитов Исаковского террейна (Верниковский и др., 1994; Лиханов, Ревердатто, 2016). Рифтовая природа вулканитов также подтверждается диагностической диаграммой Zr/Y–Nb/Y (Fitton et al., 1997) (рис. 9), где все фигуративные точки составов пород метапикрит–базальтовой толщи находятся в области внутриплитных базальтов между E-MORB и OIB.

В карбонатных породах спектры РЗЭ в целом сходны с таковыми в метавулканитах, очевидно за счет примеси туфогенного материала, но содержание тяжелых РЗЭ в них заметно ниже, а $(La/Yb)_n$ естественно выше. В гранат-биотитовых кристаллосланцах, переслаивающихся с мраморизованными карбонатными породами, спектр РЗЭ аналогичный таковому в постархейских глинистых сланцах Австралии (PAAS), но в сравнении с PAAS они более обогащены РЗЭ, Y, Th, Hf, а также V, Cr, Co и Ni (табл. 1, рис. 6, 7). Повышенная концентрация высокозарядных элементов в сланцах унаследована от пород Ангаро-Канского гранулитогнейсового основания, обогащенного этими элементами (Ножкин, Туркина, 1993; Ножкин и др., 2019), которое размывалось в период формирования рифейских толщ. Элементы группы железа очевидно привнесены в глинистые осадки в процессе пикрит-базальтового вулканизма. Все это свидетельствует о синхронности проявления вулканизма и терригенно-карбонатного осадконакопления.

ОБСУЖДЕНИЕ

Стратиграфия. Приведенные материалы по строению разрезов и петрохимическому составу метапикрит-базальтовых вулканитов показывают, что это парагенетически единая ассоциация, сменяющаяся выше по разрезу метатерригенно-карбонатными породами горевской свиты и имеющая одинаковый или близкий с ней возраст. Ассо-

Таблица 3. Содержание радиоактивных элементов (U, Th, K) в метабазитах вулканогенной толщи

Элемент	Правый берег р. Енисей		Левый берег р. Енисей	
	$X \pm S$	n	$X \pm S$	n
U	0.5 ± 0.2	13	0.7 ± 0.3	9
Th	1.9 ± 0.4	13	1.8 ± 0.6	9
K	1.4 ± 0.5	13	1.2 ± 0.4	9

Примечание. X – среднее содержание; S – стандартное отклонение; n – число проб.

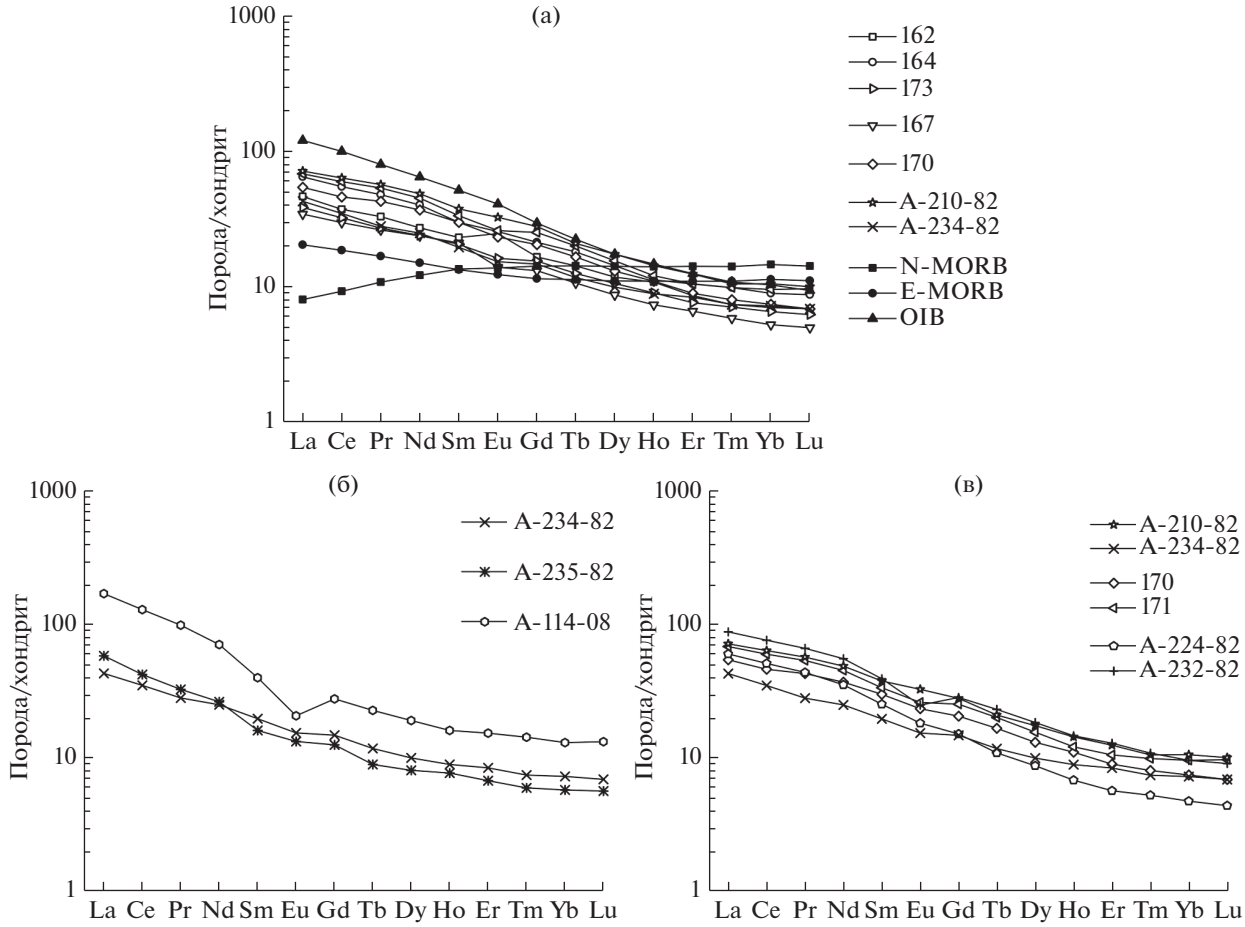

Рис. 6. Спектры распределения редкоземельных элементов, нормированные к хондриту (Boynton, 1984) (а) для метабазитов Приангарья в сравнении с основными разновидностями базальтов: N-MORB, E-MORB и OIB по (Sun, McDonough, 1989), (б) для гранат-биотитовых кристаллических сланцев и мраморов в сравнении с метабазальтами и (в) для метабазальтов в сравнении с трахибазальтами. Здесь и ниже на других рисунках номера проб те же, что и в табл. 1.

циация слагает довольно мощную (более 1.5 км) толщу, которую предлагается выделить в самостоятельную стратиграфическую последовательность и назвать ее нижнеречинской толщей в составе широкинской серии раннего неопротерозоя. В табл. 4 показано положение нижнеречинской толщи в схеме стратиграфии западной части докембрия Енисейского кряжа.

С другой стороны, судя по взаимоотношениям пикрит-базальтовой и вышезалегающей карбонатной толщи, петрогеохимическим характеристикам пикритов и базальтов, опубликованным сведениям по литологии, геохимии и генетическим типам карбонатных отложений (Пономарев и др., 1991, 1991а; Сараев, 1990, 1994, 1995; Стрижма, 1985) данный разрез может рассматриваться как единый стратиграфически последовательный комплекс с мощностью отложений не менее 3–3.5 км. Проведенные исследования имеют важные геодинамические следствия.

Геодинамика. В позднем мезопротерозое растяжение, рифтогенез земной коры современного Приангарья привели к развитию зоны вулканизма с ассоциацией пикрит-пикробазальт-базальтового состава и раскрытию окраинно-континентального морского бассейна, в котором накапливались терригенно-карбонатные, в том числе стратиформные рудоносные (Pb, Zn) отложения горевской свиты. В ранний этап в зоне рифтогенеза происходило извержение туфов, туфобрекчий и лавобрекчий пикробазальтов и пикритов, излияние лав и пиллоу-лав базальтов и пикритов, местами в чередовании вулканитов с терригенно-карбонатными осадками. В последующее время, судя по строению разреза, преобладал базальтовый вулканизм. По окраинам зоны вулканизма формировались карбонатные и терригенно-карбонатные отложения в переслаивании с вулканитами, а также осуществлялось внедрение базитовых силлов в сформированные осадки.

В нижнем течении р. Ангара (в современных координатах) обосновывается существование морского (Нижнеангарско-Большепитского) глубоководного рифтогенного палеобассейна, сформированного в раннем неопротерозое на окраинно-

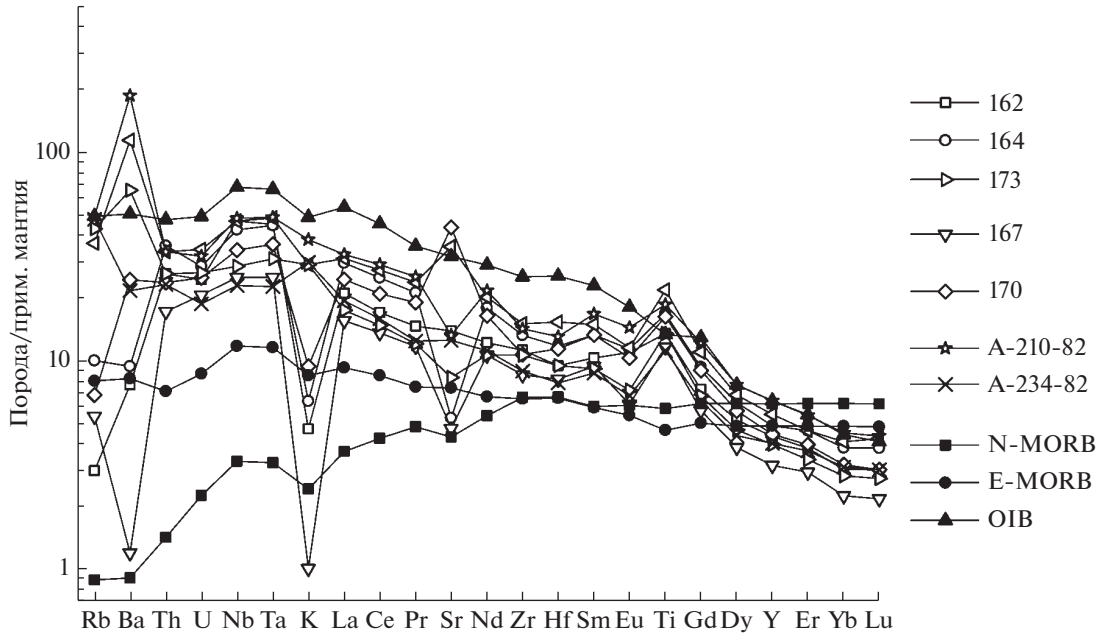

Рис. 7. Спайдердиаграмма содержаний микроэлементов, нормированных к составу примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989) для метабазитов Приангарья в сравнении с основными разновидностями базальтов: N-MORB, E-MORB и OIB по (Sun, McDonough, 1989).

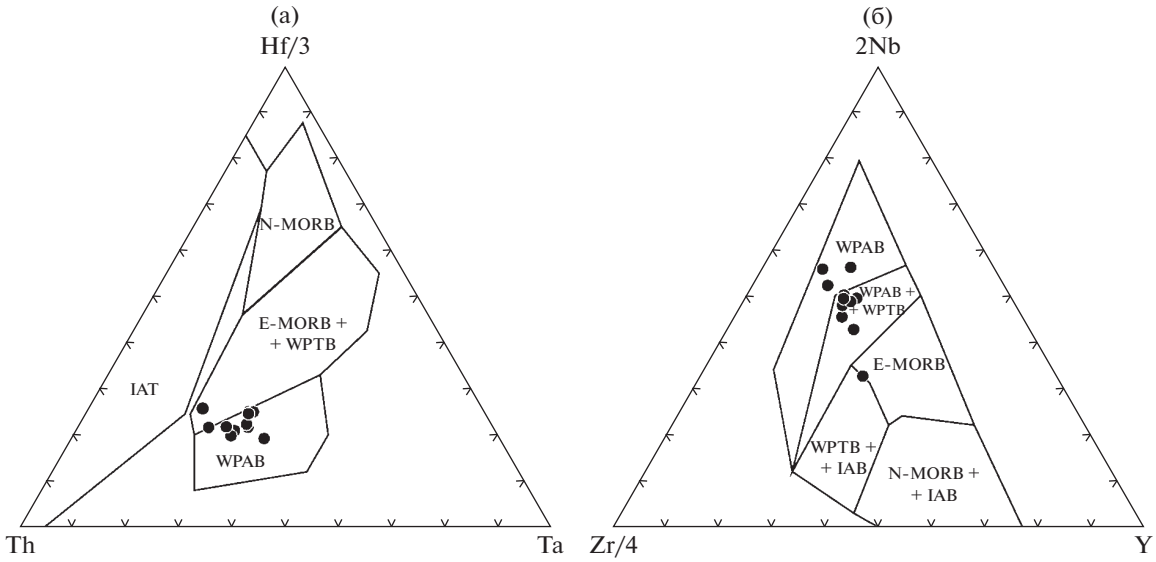

Рис. 8. Положение фигуративных точек составов метабазитов Приангарья на диаграммах (а) Hf–Th–Ta (Wood, 1980) и (б) Zr–Nb–Y (Meschide, 1986).

Поля составов на диаграммах: N- и E-MORB – “нормальные” и “обогащенные” базальты срединно-океанических хребтов, WPAB – внутриплитные щелочные базальты, WPTB – внутриплитные толеитовые базальты, IAB – островодужные базальты, IAT – островодужные толеиты.

континентальной коре. В этом бассейне формировались углеродистые сланцы с аутигенным пиритом, стратиформные Pb–Zn залежи и карбонатные турбидиты горевской свиты. Основываясь на данных геокартирования (Легенда..., 2002) длина бассейна с севера на юг была не менее 140 км при ширине свыше 70 км. По представлениям С.В. Сараева (Сараев, 1994, 1995), это “крупный фрагмент окраинного бассейна, включающего на западе глубоководную область растяжения с центром эмбрионального задугового спрединга”. К востоку от окраинного бассейна выделялся мелководный приплатформенный бассейн, отделенный от него палеоподнятием шириной около 40 км, включающим Татарско-Ишимбинскую региональную сдвиговую зону. Синхрон-

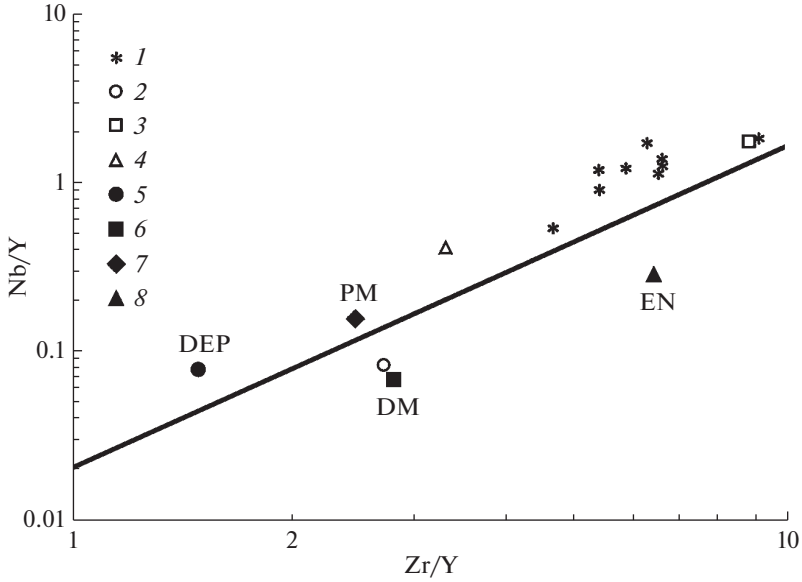

Рис. 9. Диаграмма (а) Zr/Y–Nb/Y (Fitton et al., 1997) для метабазитов Приангарья (*1*) и основных разновидностей базальтов: (*2*) N-MORB, (*3*) OIB и (*4*) E-MORB. Мантийные компоненты по (Condie, 2005): (*5*) DEP – глубинная деплетированная мантия, (*6*) DM – деплетированная мантия, (*7*) PM – примитивная мантия, (*8*) EN – обогащенная мантия. Наклонная линия разделяет область внутриплитных базальтов (верх) от MORB и островодужных вулканитов (низ).

ность существования ряда бассейнов по окраинам Сибирского кратона в раннем неопротерозое подтверждена Sr-изотопией карбонатных отложений (Кузнецов и др., 2019).

Рассматриваемую структуру мы интерпретируем как сохранившийся фрагмент палеобассейна рифтогенной природы со сложной конфигурацией береговой линии на западной окраине Сибирского кратона, который по времени образования, возможно, был связан с началом формирования спрединговой структуры гипотетического Палеоазиатского океана (ПАО) к западу от Енисейского кряжа. Пока нет оснований отрицать связь и образование Нижнеангарско-Большепитского окраинного моря с глобальными тектоническими структурами в краевой части Сибирского кратона. Однако вопрос о возрасте начала формирования структур Палеоазиатского океана древнее, чем 1 млрд лет, в настоящее время является открытым (Хераскова, 1999; Likhanov et al., 2018). Достоверных фактов о связи ранненеопротерозойского окраинного бассейна с древними субмеридианальными спрединговыми структурами ПАО, как и присутствие в исследуемых разрезах островодужных комплексов в настоящее время не выявлено. Если предположить, что такая связь существовала, то систему Ангарского глубинного разлома можно рассматривать как часть крупного трансформного разлома.

Общепризнанный, но практически не исследованный Ангарский глубинный разлом, ориентированный поперек предполагаемой субмеридианальной спрединговой структуры ПАО и структуры Енисейского кряжа, может трактоваться как трансформный разлом (полихронная региональная сдвиговая зона) сложного строения, со временем заложения в позднем мезопротерозое и завершением неопротерозойского периода тектоно-магматической активизации в позднем неопротерозое-венде (эдиакарии). В хронологической последовательности тектонических событий в регионе формированию метапикрит-базальтовой толщи в пределах разлома предшествовал этап образования Рыбинско-Панимбинского вулканического пояса в условиях континентального рифтогенеза с возрастом на уровне низов сухопитского времени и их последующий региональный метаморфизм с возрастом около 1.1 млрд лет (Черных, 2000; Ножкин и др., 2008, 2011; Лиханов, Ревердатто, 2016). Можно предположить, что источником тепла при метаморфизме могли быть субсинхронные рифтогенные процессы, происходящие в системе Ангарского разлома. Следовательно, возраст формирования пикрит-базальтовой толщи мог быть близок к рубежу мезо-неопротерозой.

Современное северо-восточное простирание структуры метапикрит-базальтового блока и коробчатая складчатость карбонатной горевской толщи отличаются от традиционной северо-западной ориентировки структурных элементов и высокобарических парагенезисов бластомилонитов Приенисейской сдвиговой шовной зоны (Лиханов и др., 2018). Тем не менее, поздний структурно-тектонический парагенезис вещественных комплексов (разломы, складки, кливаж, жилы), однонаправленный поздний белокопытовский дайковый пояс долеритов и локальное развитие зон коллизионного метаморфизма с возрастом

Таблица 4. Схема стратиграфии докембрия западной части Енисейского кряжа и положение в ней нижнеречинской (метапикрит-базальтовой) толщи широкинской серии

Группа	Серия, возраст [метод], ссылка	Свита (толща), возраст [метод], ссылка
Неопротерозойская	Вороговская 580–550 млн лет [Pb–Pb], (Кочнев и др., 2019)	Сухореченская мутнинская северореченская
	Орловская	Иончихинская конкинская, 717 ± 15 млн лет [U–Pb], (Ножкин и др., 2013)
	Широкинская	Сухохребтинская горевская, 1020 ± 70 млн лет [Pb–Pb], (Кузнецов и др., 2019) нижнеречинская
	Тунгусикская 1030 млн лет [Pb–Pb], (Кузнецов и др., 2019)	Шунтарская потоскуйская
Мезопротерозойская	Сухопитская	Погорюйская, ~1100 млн лет [K–Ar], (Шенфиль, 1991) удерейская горбилокская кординская
Палеопротерозойская	Тейская	пенченгинская хребта Карпинского
	Енисейская	Гаревский метакомплекс: малогаревская и немтихинская толщи Енисейский метакомплекс (толщи): вулканогенная, 1740 млн лет [U–Pb], (Ножкин и др., 2016) и вулканогенно-осадочная, 1840–1850 млн лет [U–Pb]
Архей-палеопротерозойская	Канская	Атамановская и кузеевская толщи, ≥2700 млн лет, [U–Pb], (Бибикова и др., 1993)

слюд около 608–620 млн лет, по всей видимости связаны с вендскими аккреционно-коллизионными событиями (Ножкин и др., 2007). Завершились они причленением неопротерозойских океанических комплексов борисихинского офиолитового массива, исаковского островодужно-офиолитового и предивинского островодужного комплексов к западной окраине Сибирского кратона (Ножкин и др., 2007, 2020; Метелкин и др., 2007; Верниковский и др., 2009; Козлов и др., 2020).

Pb–Zn минерализация. Рифтогенная структура палеобассейна могла быть генерирована Ангарским глубинным разломом с позднемезопротерозойским возрастом заложения. На восточном продолжении этого разлома в неопротерозое сформировалось Горевское Pb–Zn месторождение, которое залегает в небольшой депрессионной впадине, выполненной тиховодными пелагическими сланцево-карбонатными отложениями (Пономарев и др., 1991а). Свинцово-изотопные данные для руд района месторождения характеризуются модельным возрастом 750–850 млн лет, который отражает время отделения свинца от источника в континентальной коре, гидротермально-осадочный механизм формирования и коровый источник свинцово-цинковых руд (Бровков и др., 1983; Пономарев и др., 1991). Следовательно, рудовмещающие отложения нижних горизонтов горевской свиты образовались гораздо древнее, чем 850–900 млн лет – времени, отражающем в регионе один из этапов регионального метаморфизма.

Проявления Pb–Zn минерализации в метапикрит-базальтовой толще подтверждаются картировочными и поисковыми буровыми работами. В ее пределах с поверхности выявлен ряд точек галенит-сфалеритовой минерализации и Степановское свинцово-цинковое рудопроявление, вскрытое скважинами 161 и 162 поискового бурения (Степановский участок). Судя по линзообразной морфологии рудного тела в метабазальтах, вещественному составу и структурно-текстурным особенностям цинковых руд, они могут быть отнесены к свинцово-цинковой формации в вулканогенно-карбонатных породах. Опираясь на современные модели гидротермального рудообразования в океанских (морских) условиях (Богданов и др., 2006), для руд Степановского рудопроявления предполагается вулканогенно-гидротермально-

осадочный генезис с последующей ремобилизацией рудного вещества в процессе наложенных дислокаций и метаморфизма в позднем неопротерозое. В Горевском рудном поле, таким образом, можно выделить новый – нижнеречинский потенциальный стратоуровень Pb–Zn оруденения в вулканогенно-осадочных породах. Стратиграфически выше его в низах горевской свиты зафиксированы уровни Линейного колчеданно-полиметаллического месторождения в углеродистых сланцах и несколько выше – Горевский стратоуровень в карбонатных породах токминской (Бровков, Охапкин, 1976; Полиметаллическое оруденение..., 1976; Пономарёв, Забиров, 1988) или нижнегоревской свиты (Забиров и др., 1990; Пономарёв и др., 1991; Пономарёв и др., 1991а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе геологических наблюдений, геохимических и геохронологических исследований в зоне сочленения Ангаро-Канского блока и тектонических структур приангарской части Енисейского кряжа установлен последовательный разрез метапикрит-базальтовой толщи (район р. Нижняя) и залегающих выше карбонатных пород горевской свиты. Метапикрит-базальтовая толща и вышележащие карбонатные породы горевской свиты рассматриваются в качестве единого вулканогенно-осадочного комплекса, сформированного на рубеже позднего мезопротерозоя – раннего неопротерозоя в рифтогенном окраинно-континентальном палеобассейне на юго-западе Сибирского кратона. В нижней части разреза преобладают метаморфизованные пикробазальты и пикриты, в средней и верхней – базальты. На окраинах вулканической зоны, на границе с карбонатными отложениями горевской свиты, наблюдается чередование вулканогенных пород и терригенно-карбонатных осадков и развитие силлов метабазальтов. Полученные результаты по метапикрит-базальтовой толще дают веские основания для корректировки стратиграфической схемы широкинской серии (Легенда..., 2002). Нами предлагается назвать метапикрит-базальтовые образования как нижнеречинская толща с положением её кровли под карбонатной толщей горевской свиты раннего неопротерозоя. Нижняя возрастная граница толщи с подстилающими образованиями предположительно сухопитской серии мезопротерозоя остается неясной в связи с рифтогенной ее природой.

Петрохимический и редкоэлементный состав метаморфизованных пикритов, пикробазальтов, базальтов и габброидов имеет общие близкие черты, что свидетельствует о парагенетическом единстве этой ассоциации высокомагнезиальных пород. Для них всех характерна повышенная титанистость и железистость. Метабазальты и метагабброиды отличаются заметно повышенной щелочностью и содержанием P_2O_5. По общей щелочности метабазальт-пикробазальты смещаются от нормального петрохимического ряда в сторону субщелочного, что коррелирует с их повышенной титанистостью. Среди них встречаются трахибазальты, обогащенные щелочами, особенно калием. Субщелочные и щелочные субвулканические их разности проникают в вышележащую карбонатную толщу и выделяются (Качевский и др., 1998; Качевский, Зуев, 2005) в качестве самостоятельного степановского комплекса в широкинской серии.

Содержание несовместимых редких элементов (Rb, Cs, Ba, Sr, Zr, Hf, Ta, Nb, Th и U) отчетливо возрастают от пикритов к пикробазальтам и базальтам, достигая максимума в трахибазальтах, которые в 1.5–3 раза обогащены высокозарядными элементами по сравнению с базальтами. О парагенетическом единстве рассматриваемой ассоциации наиболее убедительно свидетельствуют данные о содержании и распределении РЗЭ, которые демонстрируют удивительное сходство спектров РЗЭ: $(La/Yb)_n$ = 6–7 при Eu/Eu* = 0.9–1. Примечательно, что карбонатные породы имеют аналогичный спектр РЗЭ, что может подтверждать синхронность процессов вулканизма и осадконакопления.

Произошедшее в позднем мезопротерозое-раннем неопротерозое растяжение, рифтогенез земной коры Приангарья обусловили развитие зоны вулканизма с ассоциацией высокомагнезиальных пород и раскрытию глубоководного Нижнеангарско-Большепитского окраинно-континентального морского бассейна. В этом палеобассейне накапливались терригенно-карбонатные, в том числе рудоносные (Pb–Zn) отложения горевской свиты. Рассматриваемый бассейн интерпретируется как сохранившийся фрагмент палеобассейна рифтогенной природы на западной окраине Сибирского кратона. По времени образования он мог быть связан с началом формирования Палеоазиатского океана. Рифтогенная структура палеобассейна могла быть генерирована системой Ангарского глубинного разлома, на восточном продолжении которого (в современных координатах) на рубеже мезо-неопротерозой сформировалось свинцово-цинковое оруденение Степановского потенциального рудного поля, а в раннем неопротерозое – уникальное Горевское свинцово-цинковое месторождение.

Исследования выполнены в рамках госзаданий ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) и ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург, АААА-А18-118052590032-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бибикова Е.В., Грачева Т.В., Макаров В.А., Ножкин А.Д. (1993) Возрастные рубежи в геологической эволюции раннего докембрия Енисейского кряжа. *Стратиграфия, Геологическая корреляция*. **1**(1), 35-40.

Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалович А.М., Гурвич Е.Г. (2006) *Гидротермальный рудогенез океанского дна*. М.: Наука, 527с.

Бровков Г.Н., Охапкин Н.А. (1976) *Некоторые вопросы генезиса полиметаллических руд Енисейского кряжа. Полиметаллическое оруденение Енисейского кряжа*. Красноярск: СНИИГГИМС, 99-114.

Бровков Г.Н., Мирошников А.Е., Охапкин Н.А. (1983) Генетические модели формаций полиметаллических месторождений Енисейского кряжа. *Генетические модели эндогенных рудных формаций. Т. 2. Оловянно-вольфрамовые, полиметаллические, золоторудные месторождения*. Новосибирск: Наука, 121-126.

Верниковская А.Е., Верниковский В.А., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Ковач В.П., Травин А.В., Палесский С.В., Яковлева С.З., Ясенев А.М., Федосеенко А.М. (2003) Неопротерозойские постколлизионные гранитоиды глушихинского комплекса Енисейского кряжа. *Петрология*. **11**(1), 54-68.

Верниковский В.А., Верниковская А.Е., Ножкин А.Д., Пономарчук В.А. (1994) Рифейские офиолиты Исаковского пояса (Енисейский кряж). *Геология и геофизика*. **45**(7–8), 169-180.

Верниковский В.А., Казанский А.Ю., Матушкин Н.Ю., Метелкин Д.В., Советов Ю.К. (2009) Геодинамическая эволюция складчатого обрамления и западная граница Сибирского кратона в неопротерозое: геологоструктурные, седиментологические, геохронологические и палеомагнитные данные. *Геология и геофизика*. **50**(4), 380-393.

Вишневская И.А., Кочнев Б.Б., Летникова Е.Ф., Кузнецов А.Б., Прошенкин А.И. (2012) Sr – изотопные характеристики карбонатных отложений неопротерозоя юга Енисейского кряжа. *ДАН*. **443**(4), 459-463.

Забиров Ю.А., Акимцев В.А., Браннднер Н.Х., Козлов П.С., Лапшин М.М., Пономарёв В.Г., Сараев С.В., Таныгин Г.И. (1990) *Структурно-вещественное направление в развитии формационного анализа при крупномасштабных геолого-съемочных работах. Литологические методы при детальном расчленении и корреляции осадочных толщ*. Новосибирск: Наука, 90-97.

Забродин В.Ю. (1977) *Зоны смятия*. М.: Наука, 107 с.

Докембрийские кристаллические комплексы Енисейского кряжа. Путеводитель енисейской экскурсии VII Всесоюзного петрографического совещания (Под ред. В.В. Ревердатто и В.В. Хлестова) (1986). Новосибирск: ИГиГ, 117 с.

Качевский Л.К., Зуев В.К. Геологическая карта Енисейской металлогенической провинции. *Масштаб* 1 : 1000000. (2005) Красноярск: Красноярскгеолсъемка.

Качевский Л.К., Качевская Г.И., Грабовская Ж.М. Геологическая карта Енисейского кряжа. *Масштаб* 1 : 500000 (1998) (Гл. ред. Мкртычьян А.К., Шерман М.Л.) Красноярск: Красноярскгеолсъемка.

Козлов П.С., Филиппов Ю.Ф., Лиханов И.И., Ножкин А.Д. (2020) Геодинамическая модель эволюции Приенисейской палеосубдукционной зоны в неопротерозое (западная окраина Сибирского кратона), Россия. *Геотектоника*. 54(1), 62-78.

Корнев Т.Я., Еханин А.Г., Романов А.П. (1998) Рыбинский эталон попутнинского коматиит-базальтового комплекса (Енисейский кряж). Новосибирск: СНИИГГиМС, 132 с.

Коробейников С.Н., Полянский О.П., Лиханов И.И., Свердлова В.Г., Ревердатто В.В. (2006) Математическое моделирование надвига как причины формирования андалузит-кианитовой метаморфической зональности в Енисейском кряже. *ДАН*. **408**(4), 512-516.

Кочнев Б.Б., Кузнецов А.Б., Покровский Б.Г., Ситкина Д.Р., Смирнова З.Б. (2019) C- и Sr-изотопная хемостратиграфия и Pb–Pb возраст карбонатных отложений вороговской серии (неопротерозой), северо-запад Енисейского кряжа. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **27**(5), 97-112.

Кузнецов Ю.А. (1988) *Петрология докембрия Южно-Енисейского кряжа*. Новосибирск: Наука, 218 с.

Кузнецов А.Б., Кочнев Б.Б., Васильева И.М., Овчинникова Г.В. (2019) Sr-хемостратиграфия и Pb-Pb возраст известняков тунгусикской и широкинской серий. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **27**(5), 46-62.

Легенда Енисейской серии Государственной геологической карты Российской Федерации м-ба 1 : 200000 (2002) (Ред. Л.К. Качевский). Красноярск: Красноярскгеолсъемка, 200 с.

Лиханов И.И., Ревердатто В.В. (2016) Геохимия, генезис и возраст метаморфизма пород Приангарья в зоне сочленения северного и южного сегментов Енисейского кряжа. *Геохимия*. (2), 143-164.

Likhanov I.I., Reverdatto V.V. (2016) Geochemistry, petrogenesis and age of metamorphic rocks of the Angara complex at the junction of South and North Yenisei Ridge. *Geochem. Int*. **54**(2), 127-148.

Лиханов И.И., Ревердатто В.В., Селятицкий А.Ю. (2005) Минеральные равновесия и *P-T* диаграмма для железисто-глиноземистых метапелитов в системе KFMASH. *Петрология*. **13**(1), 81-92.

Лиханов И.И., Ревердатто В.В., Козлов П.С., Зиновьев С.В. (2013) Неопротерозойский дайковый пояс Заангарья Енисейского кряжа как индикатор процессов растяжения и распада Родинии. *ДАН*. **450**(6), 685-690.

Лиханов И.И., Ножкин А.Д., Ревердатто В.В., Крылов А.А., Козлов П.С., Хиллер В.В. (2016) Метаморфическая эволюция ультравысокотемпературных железисто-глиноземистых гранулитов Южно-Енисейского кряжа и тектонические следствия. *Петрология*. **24**(4), 423-440.

Лиханов И.И., Ножкин А.Д., Савко К.А. (2018) Аккреционная тектоника комплексов западной окраины Сибирского кратона. *Геотектоника*. **52**(1), 28-51.

Метелкин Д.В. (2012) *Эволюция структур Центральной Азии и роль сдвиговой тектоники по палеомагнитным данным*. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 460 с.

Метелкин Д.В., Верниковский В.А., Казанский А.Ю. (2007) Неопротерозойский этап эволюции Родинии в свете главных палеомагнитных данных по западной окраине Сибирского кратона. *Геология и геофизика*. **48**(1), 42-59.

Ножкин А.Д., Туркина О.М. (1993) Геохимия гранулитов канского и шарыжалгайского комплексов. Новосибирск: изд-во СО АН СССР, 223 с.

Ножкин А.Д., Туркина О.М., Советов Ю.К., Травин А.В. (2007) Вендское аккреционно-коллизионное событие на юго-западной окраине Сибирского кратона. *ДАН*. **415**(6), 782-787.

Ножкин А.Д., Туркина О.М., Баянова Т.Б., Бережная Н.Г., Ларионов А.Н., Постников А.А., Травин А.В., Эрнст Р.Е. (2008) Неопротерозойский рифтогенный и внутриплитный магматизм Енисейского кряжа как индикатор процессов распада Родинии. *Геология и геофизика*. **49**(7), 666-688.

Ножкин А.Д., Борисенко А.С., Неволько П.А. (2011) Этапы поздненеопротерозойского магматизма и воз-

растные рубежи золотого оруденения Енисейского кряжа. *Геология и геофизика*. **52**(1), 158-181.

Ножкин А.Д., Качевский Л.К., Дмитриева Н.В. (2013) Поздненеопротерозойская рифтогенная метариолит-базальтовая ассоциация Глушихинского прогиба (Енисейский кряж). *Геология и геофизика*. **54**(1), 58-71.

Ножкин А.Д., Туркина О.М., Лиханов И.И., Дмитриева Н.В. (2016) Позднепалеопротерозойские вулканические ассоциации на юго-западе Сибирского кратона (Ангаро-Канский блок). *Геология и геофизика*. **57**(2), 312-332.

Ножкин А.Д., Туркина О.М., Лиханов И.И. (2020) Поздненеопротерозойские островодужные вулканические ассоциации в аккреционном поясе юго-западного обрамления Сибирского кратона (Предивинский террейн Енисейского кряжа). *Геохимия*. 65(9), 861-885.

Nozhkin A.D., Turkina O.M., Likhanov I.I. (2020) Late Neoproterozoic island-arc volcanic associations in the accretion belt at the southwestern margin of the Siberian Craton (Predivinsky Terrain of the Yenisei Ridge). *Geochem. Int.* **58**(9), 1004-1026.

Охапкин Н.П. (1980) Нижнеангарский стабилизированный блок – новый тип рифейских рудоконтролирующих структур Енисейского кряжа. *ДАН*. **253**(4), 939-941.

Писарев И.В. (1990) Опорный разрез свиты Сухого хребта в районе Горевского месторождения. *Осадочное рудообразование. Вып. 1. Состав и генезис рудоносных осадочных толщ Сибири* (Ответственные редакторы Ю.Н. Занин и М.П. Мазуров). Новосибирск: ИГиГ, 114-126.

Полиметаллическое оруденение Енисейского кряжа (1976) (Ответственные редакторы Г.Н. Бровков, Н.А. Охапкин. Красноярск: КН, 120 с.

Пономарёв В.Г., Забиров Ю.А. (1988) Поисковые признаки и оценочные критерии свинцово-цинкового оруденения Енисейского кряжа. Новосибирск: ИГиГ, 141с.

Пономарёв В.Г., Акимцев В.А., Сараев С.В., Доильницин Е.Ф. (1991) *Изотопно-геохимические индикаторы стратиформного свинцово-цинкового оруденения Ангарского рудного района на Енисейском кряже. Изотопные исследования процессов рудообразования. Труды института геологии и геофизики им. 60-летия Союза ССР. Выпуск 773.* Новосибирск, Наука, 56-83.

Пономарёв В.Г., Акимцев В.А., Забиров Ю.А., Сараев С.В. (1991а) *Методологические принципы моделирования стратиформных свинцово-цинковых проявлений в терригенно-карбонатных толщах. Генетические модели стратиформных месторождений свинца и цинка. Труды института геологии и геофизики им. 60-летия Союза ССР. Выпуск 784. (отв. ред. Э.Г. Дистанов).* Новосибирск, Наука, 13-41.

Сараев С.В. (1990) Литология и геохимия рифейских отложений Горевского рудного поля (Енисейский кряж). *Осадочное рудообразование. Вып. 1. Состав и генезис рудоносных осадочных толщ Сибири* (Ответственные редакторы Ю.Н. Занин и М.П. Мазуров). Новосибирск: ИГиГ, 42-71.

Сараев С.В. (1995) *Верхнерифейский глубоководный окраинный (задуговый) бассейн Енисейского кряжа. Тезисы доклада совещания "Российский фонд фундаментальных исследований в Сибирском регионе (земная кора и мантия)".* Иркутск: ИЗК СО РАН, 75-76.

Сараев С.В. (1994) *Седиментология и полезные ископаемые верхнерифейского окраинного бассейна Енисейского кряжа. Металлогения складчатых систем с позиций тектоники плит*. Екатеринбург: ИГГ УрО, 97-99.

Сараев С.В., Тимошина И.Д. (1998) Углеродсодержащие формации докембрия Енисейского кряжа: литостратиграфия, седиментология, геохимия. *Углеродсодержащие формации в геологической истории*. Петрозаводск: ИГ Кар НЦ, 45-49.

Стрижма Т.П. (1985) Состав карбонатных пород токминской свиты района Горевского месторождения. *Геология и перспективная оценка рудных районов Красноярского края*. Новосибирск: ИГиГ СО РАН, 67-72.

Хабаров Е.М. (1994) Формации и эволюция рифейской седиментации восточных зон Енисейского кряжа. *Геология и геофизика*. **35**(10), 44-54.

Хераскова Т.Н. (1999) Новые данные о строении Енисейского кряжа. *Геотектоника*. **1**, 15-27.

Черных А.И. (2000) Геологическое строение и петролого-геохимические особенности докембрийских офиолитовых и палеоостроводужных комплексов Енисейского кряжа. Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 2000. 20 с.

Шенфиль В.Ю. (1991) *Поздний докембрий Сибирской платформы*. Новосибирск: Наука, 184 с.

Boynton W.V. (1984) Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In *Rare earth element geochemistry* (Ed. Henderson P.). Amsterdam: Elsevier, 63-114.

Condie K. (2005) High field strength element ratios in Archean basalts: a window to evolving sources of mantle plumes? *Lithos* **79**, 491-504.

Ernst R.E., Wingate M.T.D., Buchan K.L., Li Z.H. (2008) Global record of 1600–700 Ma Large Igneous Provinces (LIPs): implications for the reconstruction of the proposed Nuna (Columbia) and Rodinia supercontinents. *Precambrian Res.* **160**, 159-178.

Fitton J.G., Saunders A.D., Norry M.J., Hardarson B.S., Taylor R.N. (1997) Thermal and chemical structure of the Iceland plume. *Earth Planet. Sci. Lett.* **153**, 197-208.

Likhanov I.I., Santosh M. (2017) Neoproterozoic intraplate magmatism along the western margin of the Siberian Craton: implications for breakup of the Rodinia supercontinent. *Precambrian Res.* **300**, 315-331.

Likhanov I.I., Santosh M. (2019) A-type granites in the western margin of the Siberian Craton: implications for breakup of the Precambrian supercontinents Columbia/Nuna and Rodinia. *Precambrian Res.* **328**, 128-145.

Likhanov I.I., Régnier J.-L., Santosh M. (2018) Blueschist facies fault tectonites from the western margin of the Siberian Craton: Implications for subduction and exhumation associated with early stages of the Paleo-Asian Ocean. *Lithos.* **304–307**, 468-488.

Likhanov I.I., Polyansky O.P., Reverdatto V.V., Memmi I. (2004) Evidence from Fe- and Al-rich metapelites for thrust loading in the Transangarian Region of the Yenisey Ridge, eastern Siberia. *J. Metamorphic Geology.* **22**(8), 743-762.

Meschide M.A. (1986) A method of discriminating between different types of mid ocean rigde basalts and continental tholeites with Nb–Zr–Y diagram. *Chem. Geol.* **56**, 207-218.

Stewart K., Rogers N. (1996) Mantle plume and lithosphere contributions to basalts from southern Ethiopia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **139**, 195-211.

Sun S.S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **42**, 313-345.

Wood D.A. (1980) The application of a Th–Hf–Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province. *Earth Planet. Sci. Lett.* **50**, 11-30.

ГЕОХИМИЯ, 2021, том 66, № 5, с. 407–424

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ФОРМИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КОВДОРСКОГО ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ П-ОВ)

© 2021 г. Н. В. Сорохтина[a], *, В. А. Зайцев[a], **, С. В. Петров[b], *, Н. Н. Кононкова[a], ****

[a]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119334 Россия*

[b]*Институт Наук о Земле СПбГУ, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия*

**e-mail: nat_sor@rambler.ru*

***e-mail: va_zaitsev@inbox.ru*

****e-mail: petrov64@gmail.com*

*****e-mail: nnzond@geokhi.ru*

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.
После доработки 05.08.2020 г.
Принята к публикации 09.10.2020 г.

Изучена минералогия обогащенных сульфидами фоскоритов и карбонатитов Ковдорского массива. Исследованы два парагенезиса: борнит-халькопиритовый с PGE-Ag минерализацией и пирротин-халькопиритовый с Ag минерализацией. Концентрирование благородных металлов связано с эволюцией щелочно-ультраосновного расплава и отделением на карбонатитовой стадии формирования массива первичного сульфидного расплава, обогащенного элементами группы платины (PGE), Au и Ag. Согласно наблюдаемым взаимоотношениям, в борнит-халькопиритовой ассоциации последовательно кристаллизуются минералы PGE, Au и Ag магматического и гидротермального генезиса. При температуре, близкой к 480°C, формируются минералы Os, Ir, Pt и Pd (эрликманит, рустенбургит, изоферроплатина, мертиит-II и др.), при уменьшении температуры и повышении в расплаве активности Cu и Fe образуются платиноиды, содержащие Sb, Pb, As, Bi и Te (сперрилит, татьянаит, мончеит, штумпфлит и др.). С понижением температуры до 300°C и уменьшением активности серы в этой ассоциации кристаллизуются золото- и серебросодержащие минералы (электрум, самородные серебро, штромейерит, ленаит и др.). Пирротин-халькопиритовая ассоциация с серебросодержащими минералами тесно связана с обогащенными магнетитом породами карбонатитовой серии средней и поздней магматическими стадиями формирования, которая образовалась при температуре не выше 300°C. В процессе перекристаллизации Cu–Fe–Ni сульфидов при температуре близкой к 150°C образуется серебряная минерализация.

Ключевые слова: фоскорит, карбонатит, Ковдорский массив, Кольский полуостров, сульфид, благородные металлы

DOI: 10.31857/S0016752521050083

ВВЕДЕНИЕ

Изучению петрологии, геохимии, минералогии и металлогении месторождений PGE в современной литературе посвящено немало работ, в том числе монографических (The geology..., 2002; Налдретт, 2003; Naldrett, 2004; Додин и др., 2000; Лазаренков и др., 2002). Традиционными и наиболее экономически востребованными являются месторождения, связанные с интрузивными комплексами основного и ультраосновного составов, например, крупнейшие платинометальные и платиноидно-хромитовые руды расслоенных ультраосновных комплексов Бушвельд (ЮАР) и Ведикая Дайки (Зимбабве), Cu–Ni сульфидные месторождения с PGE минерализацией базитовых интрузий Норильской группы, базит-гипербазитового расслоенного Мончегорского плутона (Россия). Кроме того, месторождения платиноидов описаны в расслоенных габброидных комплексах Скергаард (Гренландия), Федоро-Панские тундры (Россия), Садбери (Канада), гипербазитовых массивах Стиллуотер (США), Бураковский (Россия), щелочно-ультраосновных массивах Кондер, Инагли и др. Все эти месторождения характеризуются большими вариациями сульфидной составляющей – от полного ее отсутствия до обогащенных, главным образом сульфидами Cu и Ni (Налдретт, 2003). Щелочно-ультраосновные породы с карбонатитами, хотя и рассматриваются как перспективные, в связи с выявлением в них благороднометальной минерализации (Verwoerd,

1986; Рудашевский и др., 1995; Иваников и др., 1996; Додин и др., 2000; Гавриленко и др., 2002а; 2002б), однако не являются традиционным их источником. На современном уровне петрология, геохимия, минералогия и генезис пород карбонатитовой серии с которыми связана благороднометальная минерализация наиболее изучены в щелочно-ультраосновном массиве Палабора, ЮАР (Verwoerd, 1986; Eriksson, 1989; Булах и др., 1998; Соловова и др., 1998; Рудашевский и др., 2001; Dawson, Hinton, 2003; Wu et al., 2011; Шарыгин и др., 2011; Giebel et al., 2017, 2019).

С интрузивными карбонатитовыми массивами Кольского полуострова связано большое число комплексных месторождений (Афанасьев, 2011). Крупнейшее из них – Ковдорское. Оно разрабатывается на апатитовое, магнетитовое и бадделеитовое сырье. Различные типы руд распространены в фоскоритах и карбонатитах, которые внедрялись в несколько этапов и характеризуются уникальным набором породообразующих и акцессорных минералов. В Ковдорском массиве, как и близком к нему по генезису массиве Палабора (ЮАР), установлена благороднометальная минерализация в составе сульфидных ассоциаций пород карбонатитовой серии (Рудашевский и др., 1995; Rudashevsky et al., 2004; Petrov et al., 2018; Ivanyuk et al., 2018).

В Ковдорском массиве можно выделить три этапа исследования благороднометальной минерализации. Первый связан с появлением в 1995–1997 годах данных о минералах элементов платиновой группы (ниже – PGE), Au и Ag и определением содержаний этих элементов в сульфидном концентрате, выделяемом при промышленной переработке апатит-магнетитовых руд, представленных главным образом породами карбонатитовой серии (Рудашевский и др., 1995; Иваников и др., 1996; Путинцева и др., 1997). В 2000-е годы были получены первые геохимические данные по содержанию благородных металлов в горных породах щелочно-ультраосновных интрузий Кольского полуострова, в породах карбонатитовой серии Ковдорского массива были оценены средние содержания Au ~ 5 ppb, Ag ~ 16 ppm, PGE ~ 2 ppb как весьма высокие для такого типа пород (Путинцева и др., 1999; Гавриленко и др., 2002а, 2002б). Систематическое изучение минералогии благородных металлов в сульфидных парагенезисах Ковдора проводилось с 2004 года. Суммируя наши и литературные данные по числу фаз благородных металлов, их взаимоотношениям (Рудашевский и др., 1995; Иванюк и др., 2002; Rudashevsky et al., 2004; Коноплева и др., 2010; Шпаченко и др., 2010; Petrov et al., 2018; Ivanyuk et al., 2018; Sorokhtina et al., 2020), можно сказать, что в настоящее время в Ковдоре достоверно установлено более 30 минералов PGE, Au и Ag (табл. 1), которые в основном выявлены при исследовании сульфидных концентратов, полученных при переработке руд на Ковдорском ГОКе. Поскольку сульфидные концентраты выделяются из смеси разных пород, отрабатываемых в Ковдорском месторождении на магнетит, апатит и/или бадделеит, точное соответствие благороднометальных парагенезисов конкретным вмещающим породам – фоскориты, карбонатиты, пироксениты, ийолиты и др., не определялось. В нескольких публикациях при изучении конкретных парагенезисов отмечались единичные находки минералов серебра, золота и платины в ассоциации с сульфидными минералами (Шпаченко и др., 2010; Коноплева и др., 2010; Ivanyuk et al., 2018).

В пирротине из измененного (нефелинизированного и карбонатизированного) пироксенита обнаружен петцит, ассоциирующий с мончеитом и гесситом (Коноплева и др., 2010). Самородное золото и электрум были описаны в сульфидных продуктах комплексных руд из фоскоритов с бадделеитом (Рудашевский и др., 1995), микронные выделения электрума были выявлены повторно в немагнитной фракции борнит-халькопиритовой ассоциации (Petrov et al., 2018). В фоскоритах в виде микронного включения в пирротине были описаны самородное серебро в ассоциации с кобальтпентландитом, а в халькопирите – включения аргентопенландита и акантита (Иванюк и др., 2002). Аргентопентландит установлен во включениях в халькопирите из пирротиновых ассоциаций ийолитов и фоскоритов (Шпаченко и др., 2010). В нефелинизированном и карбонатизированном пироксените с рассеянной сульфидной минерализацией установлены микронные срастания мончеита, гессита, петцита с пирротином и сфалеритом, а также включения аргентопентландита в пирротине (Коноплева и др., 2010). В фоскоритах в ассоциации с халькопиритом описаны самородное серебро, акантит и волынскит (Ivanyuk et al., 2018).

Сульфидная минерализация в породах и рудах Ковдорского массива ранее изучалась, прежде всего, в связи с ее негативным влиянием на качество руд, данные по ней публиковались в отчетах (Путинцева и др., 1997). Несколько публикаций было посвящено редким для карбонатитов и щелочных пород сульфидам, таким, как джерфишерит, макинавит и др. (Субботина и др., 1980; Балабонин и др., 1980; Шпаченко и др., 2010). В недавно опубликованной статье, посвященной сульфидной минерализации Ковдорского массива, детально изучены наиболее распространенные минералы группы пирротина, описано видовое разнообразие, ассоциирующих с ними сульфидов в зависимости от вмещающих пород (Ivanyuk et al., 2018).

Задача настоящего исследования состояла в типизации сульфидных ассоциаций пород карбонатитовой серии Ковдорского массива с благороднометальной минерализацией, изучении ви-

Таблица 1. Минералы благородных металлов Ковдорского массива в последовательности их кристаллизации по нашим и литературным данным

Минерал	Формула	Минерал	Формула
Эрликманит*	**$(Os,Ir)S_2$**	Плюмбопалладинит[1]	$Pd_3(Pb,Bi)_2$
Куперит[1, 2]	$(Pt,Ni)S$	Звягинцевит[1]	$(Pt,Pd)_3(Pb,Bi)$
Брэггит[1]	$(Pt,Ni,Pd)S$	**Меренскиит***	**$Pd(Te,Bi)_2$**
Самородная платина[1, 2]	Pt	**Мончеит**[1, 2, 4]	**$(Pt,Pd)(Te,Bi)_{2-x}$**
Изоферроплатина[1, 2]	**Pt_3Fe**	**Котульскит***	**$Pd(Te,Bi)_2$**
Рустенбургит[1, 2]	**$(Pt,Pd)_3Sn$**	Самородное золото[1, 2]	Au
Атокит[1, 2]	$(Pd,Pt)_3Sn$	**Электрум**[1, 2]	**(Au,Ag)**
Татьянаит*	**$(Pt,Pd,Cu)_9Cu_3Sn_4$**	Аргентопентландит[1, 3, 4]	$Ag(Fe,Ni)_8S_8$
Паоловит[2]	Pd_2Sn	**Штромейерит***	**$CuAgS$**
Изомертии[1]	$(Pd,Pt)_{11}Sb_2As_2$	**Самородное серебро**[1,4]	**Ag**
Мертиит-I[1]	$(Pd)_{5+x}(Sb,As)_{2-x}$	**Акантит**[4]	**Ag_2S**
Мертиит-II[1, 2]	**$Pd_8Sb_{2.5}As_{0.5}$**	**Штернбергит (Аргентопирит)***	**$AgFe_2S_3$**
Штумпфлит[2]	**$Pt(Sb,Sn)$**	**Ленаит***	**$(Ag,Cu)FeS_2$**
Сперрилит[1, 2]	**$PtAs_2$**	Петцит[4]	Ag_3AuTe_2
Инсивазит[2]	**$PtBi_2$**	Гессит[1,2,4]	Ag_2Te
Соболевскит[1]	$PdBi$	**Штютцит***	**$Ag_{5-x}Te_3$**
Арсенопалладинит[1]	$(Pd,Pt)_8(As,Te,Pb,Sb,Sn)_3$	Волынскит[4]	$AgBiTe_2$

Примечания. Полужирным шрифтом отмечены минералы, изученные нами. * Минералы, обнаруженные нами впервые. Надстрочные цифры приведены для минералов, описанных в литературе: 1 – Рудашевский и др., 1995; 2 – Путинцева и др., 1999 и Rudashevsky et al., 2004; 3 – Шпаченко и др., 2010; 4 – Иванюк и др., 2002; Коноплева и др., 2010; Ivanyuk et al., 2018.

дового разнообразия фаз благородных металлов, а также состава главных сульфидов из этих ассоциаций с целью определения физико-химических условий образования парагенезисов. Наши исследования позволили выделить два основных парагенезиса – борнит-халькопиритовый с PGE и Ag и пирротин-халькопиритовый с Ag минерализациями, изучение фазовых диаграмм кристаллизации главных сульфидов из них – борнита, халькопирита, пирротина, минералов группы пентландита позволило впервые провести оценку температур формирования выделенных парагенезисов и геохимически обосновать временной разрыв в формировании минералов PGE и Ag.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МАССИВА

Ковдорский массив щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов располагается в Юго-Западной части Кольского полуострова, в бассейне р. Ковдоры. Он принадлежит к Кольской щелочной провинции палеозойского возраста. Ковдор – одна из наиболее крупных (40 км^2) в этой провинции многофазных интрузий центрального типа с прямой зональностью и последовательной сменой магматических пород от центра к периферии (Афанасьев, 2011). Наиболее ранние породы – оливиниты, в том числе рудные оливиниты, содержащие более 10% магнетита, окружены прерывистым кольцом пироксенитов, далее – мелилитсодержащими породами (турьяиты, мелититолиты, в том числе монтичеллитовые) и породами фоидолитового ряда (ийолиты, мельтейгит-уртиты, якупирангиты), прорванными жильными нефелиновыми сиенитами. Схематическая геологическая карта массива приведена на рис. 1. Завершался процесс формированием пород фоскорит-карбонатитовой серии, к которым можно отнести: апатит-флогопит-форстерит-магнетитовые породы и глиммериты; форстерит-апатит кальцитовые фоскориты и соответствующие им кальцитовые карбонатиты с форстеритом, брекчии; кальцит-апатит-магнетитовые фоскориты и кальцитовые карбонатиты с тетраферрифлогопитом; магнетит-форстерит-доломитовые фоскориты и кальцитовые карбонатиты; магнетит-амфиболовые доломитовые карбонатиты. Карбонатные гидротермальные жилы и апатит-франколитовые породы являются самыми поздними образованиями массива (рис. 1). Все породы карбонатитовой серии при внедрении претерпели автометасоматические (*in situ*) преобразования, сформировались породы скрещенных минеральных ассоциаций – форстерит-диопсид-

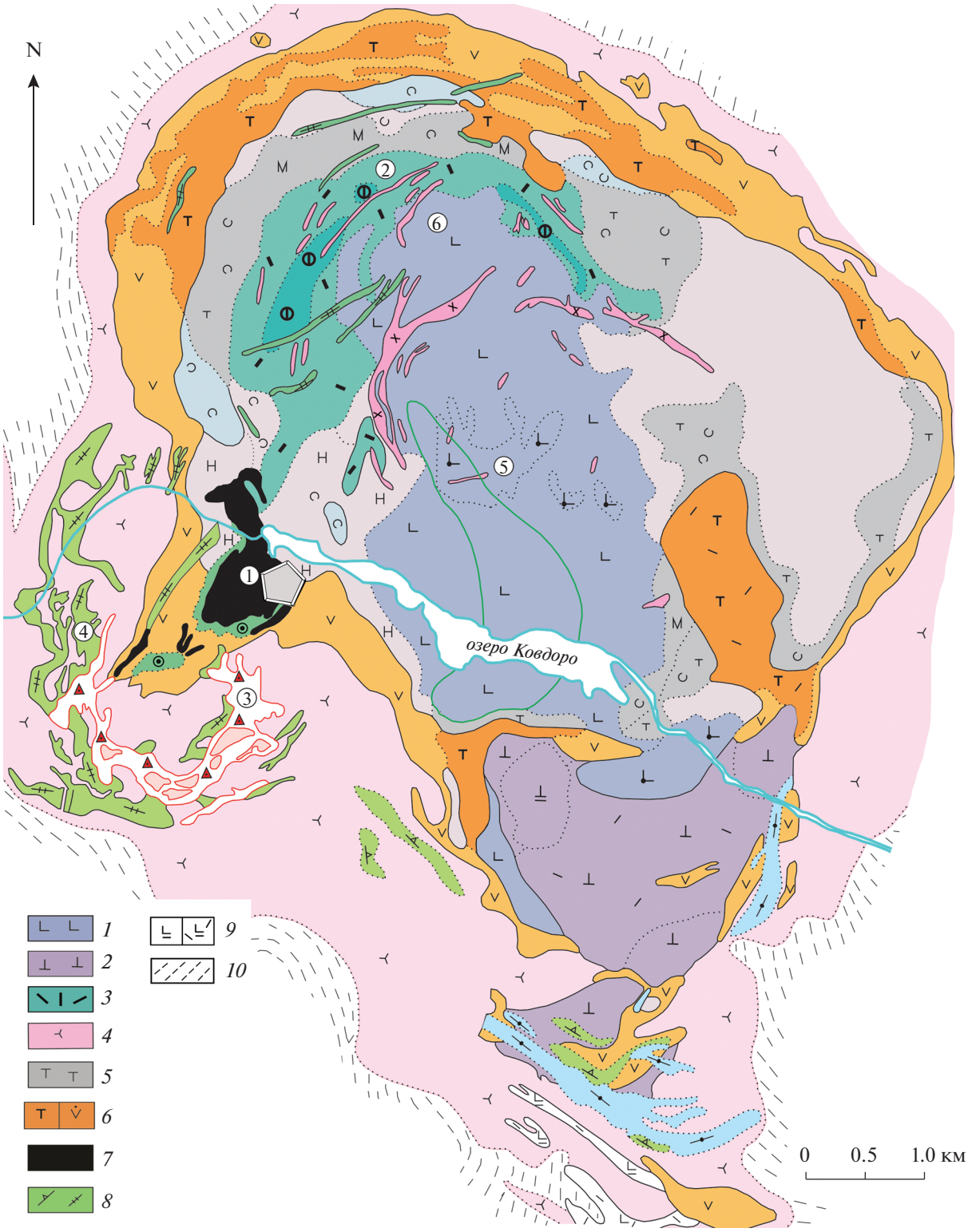

Рис. 1. Геологическая карта Ковдорского массива (Афанасьев, 2011) с выделенными цифрами в кружках месторождениями: 1 – апатит-магнетитовое, 2 – вермикулит-флогопитовое, 3 – апатит-штаффелитовое, 4 – карбонатитовое, 5 и 6 – оливинитовое. Условные обозначения: *1* – оливиниты, *2* – пироксениты и нефелинизирпованные пироксениты (штрихованные круги), *3* – флогопит-диопсидовые породы, *4* – фениты, *5* – мелилититы, *6* – фоидолиты (ийолиты, турьяиты), *7* – руды Аномальной зоны, включая породы карбонатитовой серии ранних стадий формирования, *8* – карбонатиты поздних стадий формирования, *9* – метаоливиниты, *10* – вмещающие архейские гнейсы. Место взятия образцов для исследования показано серым многоугольником.

флогопитовые, нефелин-пироксеновые, монтичеллитовые карбонатиты и фоскориты, апомелилититовые “скарноиды” и др. Во всех типах пород карбонатитовой серии прослеживается наложенная доломитизация (Афанасьев, 2011; Иванюк и др., 2002).

ОПИСАНИЕ ИЗУЧЕННЫХ АССОЦИАЦИЙ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нами для исследования были отобраны образцы обогащенных сульфидами пород карбонатитовой серии с глубоких горизонтов (–500...–700 м) карьера рудника Железный (Железорудное месторождение), который вскрывает штокообразное карбонатит-фоскоритовое тело, расположенное в юго-западной части массива (рис. 1). Сульфидная минерализация прослежена от средних горизонтов карьера, т.е. от глубины –200...–300 м до его дна – около –750...–800 м, отмечается рост количества сульфидов в породах с глубиной. Кроме того, был привлечен каменный материал, представляющий собой пробу апатит-магнетитовых руд со средних горизонтов карьера (–300 м), выработанных в 1990-е гг. Именно с этого уровня из пород карбонатитовой серии и руд, отрабатываемых на апатит, бадделеит и магнетит получались и изучались сульфидные концентраты, в которых были обнаружены благороднометальные фазы (Рудашевский, 1995; Иваников и др., 1996; Rudashevsky et al., 2004; Путинцева и др., 1997).

Сульфиды для пород карбонатитовой серии Ковдора не являются породообразующими минералами, в отличие, например, от месторождения Палабора (ЮАР), где их среднее содержание в рудах составляет около 20% (Афанасьев, 2011). В Ковдоре это характерные акцессории всех типов пород, а обогащенные сульфидами карбонатизированные фоскориты и карбонатиты средних и поздних стадий формирования могут содержать их в количестве от 1–5 до 10–15 об. % (Субботина и др., 1981; Шпаченко, 2012). Нами в ходе полевых работ на нижних горизонтах карьера Железорудного месторождения обнаружены жильные тела кальцит-доломитовых карбонатитов, обогащенных сульфидами: суммарное содержание в них пирротина, халькопирита и пирита может достигать 40 об. %. Поскольку каменный материал отбирался главным образом из глыб вывалов, образующихся после вскрышных работ, то говорить о массовом развитии таких обогащённых сульфидами пород трудно, более вероятно, что это локальные образования.

Все изученные образцы содержат более 10 об. % сульфидной составляющей и представлены в основном карбонатитами средних стадий формирования – кальцит-доломит-магнетитовыми разновидностями с флогопитом, реже с амфиболом, обладающими средне- или крупнозернистой структурой (обр. 18-11, -15, -23, -39, -41). Образцы 18-12 и 18-14 представлены апатит-магнетитовыми фоскоритами с содержанием магнетита до 40 об. %. В карбонатитах сульфиды равномерно рассеяны по породе, либо образуют гнездовые стяжения. В фоскоритах они тесно срастаются с магнетитом, заполняя интерстиции между его кристаллами; при уменьшении апатитовой составляющей до 5 об. % такие породы можно считать магнетит-сульфидными рудами. Наиболее распространенными сульфидами в образцах с глубоких горизонтов являются пирротин, халькопирит и пирит. Во всех ассоциациях с сульфидами постоянно присутствуют кальцит и/или доломит, варьирующие по количеству – 1–5 об. % в фоскоритах и >50 об. % в карбонатитах.

Проба со средних горизонтов карьера (обр. 13) была отобрана из его старых отвалов. Она исходно была обогащена сульфидами с сине-зеленой побежалостью, что позволило, по макроскопическому определению, охарактеризовать эту ассоциацию как ковеллин-борнитовую. При микроскопическом изучении этой ассоциации было определено, что наиболее распространенными сульфидами, содержащими медь, являются борнит, халькопирит и халькозин.

Из образцов пород изготавливались аншлифы или полированные шлифы без покровного стекла. Общая проба фоскорит-карбонатитовых пород (обр. 13) была раздроблена, прошла гравитационную сепарацию и была разделена на магнитную, парамагнитную (слабомагнитную) и немагнитную части – обр. 13М, 13ПМ, 13НМ, соответственно. Для каждой фракции изготавливались препараты из запрессованных в эпоксидную смолу зерен минералов смешанной фоскорит-карбонатитовой ассоциации. Сульфиды попали во все образцы. Обр. 13М составляют главным образом магнетит и его сростки с борнитом и халькопиритом, в. обр. 13ПМ, основная масса сульфидов представлена борнитом и халькопиритом, в обр. 13НМ в существенных количествах обнаруживаются пирит, халькозин, халькопирит, реже встречаются борнит и арсенопирит. В обр. 13ПМ и 13НМ обнаружены минералы благородных металлов, а также породообразующие, второстепенные и акцессорные минералы пород карбонатитовой серии (минералы гр. апатита, карбонаты, силикаты, редкометальные оксиды и др.).

Методическая часть работы, включала помимо отбора образцов, дробления проб, изготовления шлифов и сепарации, исследование пород и минералов под бинокуляром и оптическим микроскопом, изучение химического состава минералов и термодинамический расчет.

Химический состав сульфидов, минералов элементов платиновой группы и серебра изучен методом рентгеноспектрального микроанализа в

Таблица 2. Условия определения элементного состава электронно-зондовым методом

Элемент	Излучение, аналитическая линия	Кристалл	Время измерения, с		Стандарт	Нижняя граница определяемых содержаний элементов, мас. %
			пик	фон		
S	*K*α	PET	10	5	$CuFeS_2$	0.02
As	*K*α	LIF	20	10	GaAs	0.06
Cd	*L*α	PET	»	»	CdS	0.05
Ag	*L*α	PET	»	»	Ag	0.09
Fe	*K*α	LLIF	»	»	$CuFeS_2$	0.03
Cu	*K*α	LIF	»	»	$CuFeS_2$	0.04
Hg	*L*α	LLIF	»	»	HgTe	»
Zn	*K*α	LLIF	»	»	ZnS	»
Mn	*K*α	LIF	»	»	родонит	0.02
Pb	*M*α	PET	»	»	PbS	0.03
Ni	*K*α	LIF	»	»	Ni	»
Co	*K*α	LIF	»	»	Co	»
Bi	*M*β	PET	»	»	Bi_2S_3	0.04

ГЕОХИ РАН приборе Cameca SX-100 (Франция), оснащенном четырьмя волновыми спектрометрами; измерения проводились при ускоряющем напряжении 15 kV и токе зонда на цилиндре Фарадея 50 nA. Условия определения элементного состава для сульфидов, по которым проводилась оценка температур формирования парагенезисов с минералами благородных металлов, приведены в табл. 2.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Изученные минеральные ассоциации можно разделить по набору главных сульфидов на борнит-халькопиритовую с пиритом, но без пирротина (из пробы со средних горизонтов карбонатит-фоскоритового штока) и пирротин-халькопиритовую, с пиритом, но без борнита (образцы с глубоких горизонтов карьера).

Борнит-халькопиритовая ассоциация

В этой ассоциации преобладают находящиеся в равных долях борнит и халькопирит, а халькозин и пирит содержится в небольшом количестве. Взаимоотношения сульфидов сложные, наблюдаются как минимум две генерации борнита – крупные зерна неправильной формы, и борнит нарастающий на халькопирит в виде каймы из сросшихся мелких зерен. Зерна борнита могут быть гомогенными, иметь участки со структурами распада и содержать включения других минералов (рис. 2). Структуры распада твердого раствора представляют собой ориентированные вростки или ламелли минеральной фазы, по оптическим свойствам близкой к халькопириту, иногда они могут занимать все пространство зерна борнита. Эти включения первоначально представляли собой iss (intermediate solid solution) – промежуточный твердый раствор в системе Cu–Fe–S, область гомогенности которого при высоких температурах включает точки составов халькопирита, кубанита, талнахита, моихукита и хейкокита, в исследуемых образцах iss представлен халькопиритом.

Наиболее часто в борните встречаются включения хаулеита $(Cd_{0.84}Zn_{0.16}Fe_{0.01}Cu_{0.04})_{1.05}S$ (рис. 2а), которые образуют вытянутые выделения размером от 30 до 50 мкм, минерал изотропен, отмечается постоянная примесь цинка – от 3 до 9 мас. %, реже наблюдаются микронные включения галенита, виттихенита и др.

В краевых частях зерен борнита и в прожилках по нему развиты халькозин, кобальтпентландит и минерал близкий по составу к шадлуниту (21.37 мас. % S, 27.04 мас. % Pb, 8.96 мас. % Fe, 41.77 мас. % Cu). По отношению к минералам PGE борнит кристаллизуется одновременно или несколько позже. Морфология зерен рустенбургита в сростках с борнитом близка к идиоморфной, между зернами минералов прослеживаются четкие контакты, что предполагает их близко-одновременное формирование. При вторичных процессах (гидротермальное изменение) в зонах контакта рустенбургита и борнита происходит растворение. По рустенбургиту в виде каймы может развиваться татьянаит, который также частично проникает и в ослабленные участки зерен борнита (рис. 2б). Среди минералов PGE в обр. 13ПМ обнаружены – эрликманит $(Os_{0.82}Ir_{0.16})_{0.98}S_{2.02}$, изоферроплатина $(Pt_{2.8}Cu_{0.1}Fe_{0.1})_3Fe$, рустенбургит

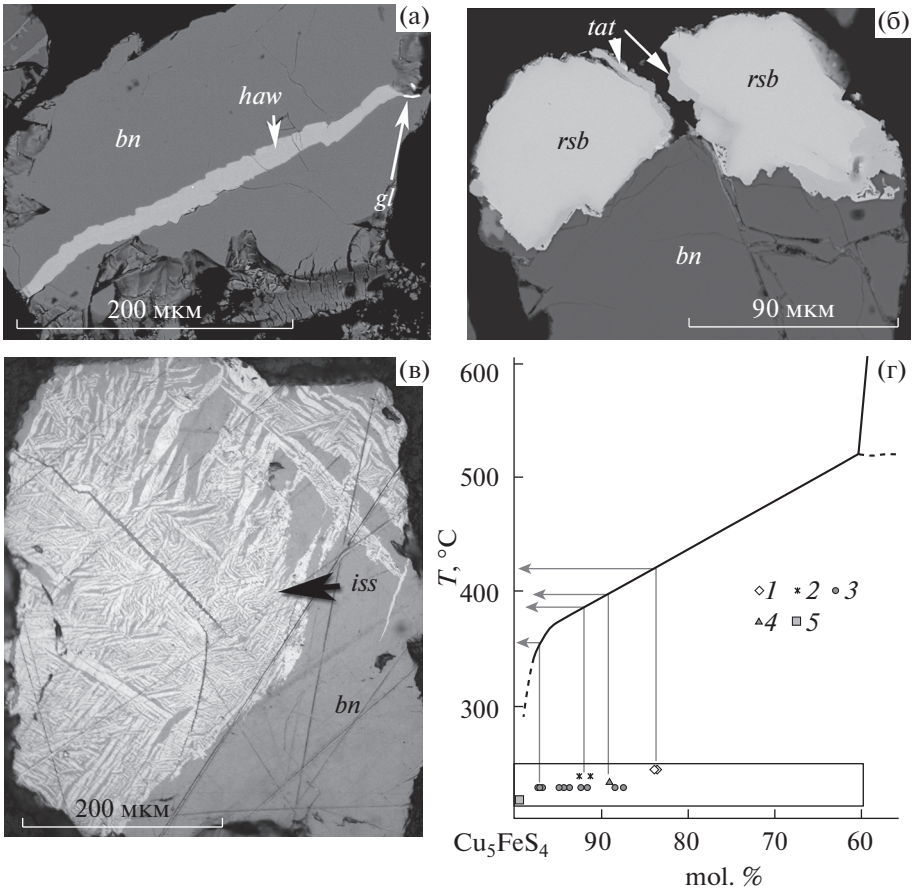

Рис. 2. Благороднометальный парагенезис из борнит-халькопиритовой ассоциации: (а, б) – изображение в отраженных электронах под растровым электронным микроскопом взаимоотношений борнита с ассоциирующими сульфидами и платиновыми фазами (*haw* – хаулеит, *gl* – галенит, *rst* – рустенбургит, *tat* – татьянаит, *bn* – борнит); (в) – изображение в отраженном свете структур распада промежуточного твердого раствора (*iss*) в борните; (г) – фрагмент фазовой диаграммы борнит – *iss*, символами показан состав борнита из различных ассоциаций: *1* – сингентические срастания с халькопиритом; *2* – со структурами распада *iss*; *3* – однородные зерна; *4* – срастания с рустенбургитом; *5* – кайма вокруг халькопирита.

$(Pt_{2.82}Pd_{0.12}Fe_{0.03}Cu_{0.07}Ag_{0.03},Pb_{0.02})_{3.09}Sn_{0.91}$, татьянаит $(Pt_{5.27}Pd_{2.59}Fe_{0.04}Ag_{0.96})_{8.86}Cu_{3.84}Sn_3$, в обр. 13НМ – штумпфлит $Pt(Sb_{0.88}Sn_{0.12})$, мертиит-II $Pd_8Sb_{2.9}As_{0.1}$, сперрилит $(Pt_{0.95}Pd_{0.01}Sb_{0.01}Sn_{0.02})_{0.99}(As_{1.92}S_{0.08})$, котульскит $Pd_{1.01}(Te_{1.48}Bi_{0.51})_{1.99}$ и некоторые др. фазы (табл. 1). Здесь и далее катионный состав минералов благородных металлов представлен в атомах на формулу, значения рассчитывались по реальным составам, полученным на микрозонде. Детальному исследованию минералов благородных металлов, в том числе изучению эволюции состава, будет посвящена отдельная публикация. Состав некоторых из выявленных фаз благородных металлов был опубликован ранее (Рудашевский и др., 1995; Путинцева и др., 1999; Rudashevsky et al., 2004; Шпаченко и др., 2010; Иванюк и др., 2002; Коноплева и др., 2010; Ivanyuk et al., 2018). Нами исследована рустенбургит-атокит-татьянаитовая ассоциация (Sorokhtina et al., 2019; 2020). Изучение эволюции состава этих минералов показало увеличение содержания платины относительно палладия в кристаллизационной системе, в которой последовательно формируются атокит, рустенбургит и татьянаит. Во включениях в доломите нами обнаружено крупное до 100 мкм зерно изоферроплатины, замещенное татьянаитом, что показывает, что изоферроплатина может кристаллизоваться близко-одновременно с рустенбургитом (Sorokhtina et al., 2020). В немагнитной фракции обнаружено довольно много кристаллов сперрилита размером от 10 до 200 мкм. Ранее в сперрилите были найдены включения эрликманита (Petrov et al., 2018). Самыми поздними в борнит-халькопиритовой ассоциации образуются минералы платины, содержащие Bi, As, Sb, Te и другие халькогениды (табл. 1).

Халькопирит образует с борнитом срастания, может замещаться халькозином и кобальтпентландитом. Помимо ранних благороднометальных фаз в изученной ассоциации с борнитом установ-

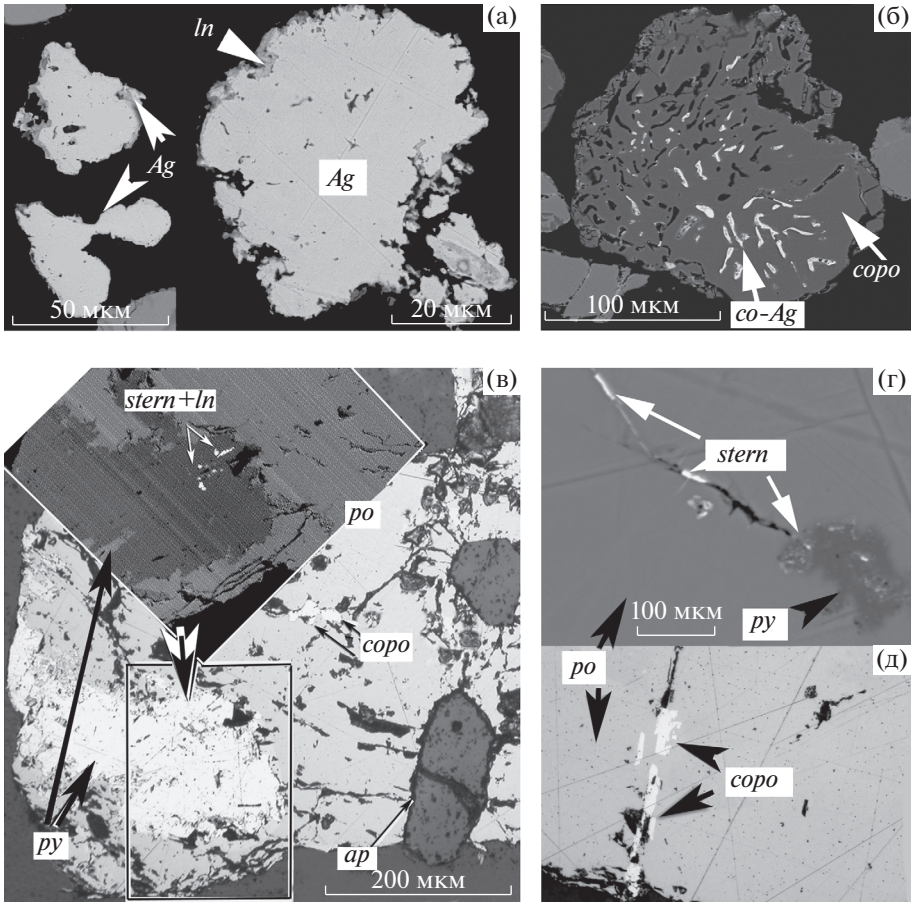

Рис. 3. Парагенезис серебряных минералов из: (а, б) – борнит-халькопиритовой ассоциации и (в – г) – пирротин-халькопиритовой (*Ag* – самородное серебро, *ln* – ленаит, *copo* – кобальтпентландит, *co-Ag* – сульфид кобальта и серебра, *stern* – штернбергит (аргентопирит), *po* – пирротин, *py* – пирит, *ap* – апатит). (а, б, г и врезка на в) – изображение в отраженных электронах под растровым электронным микроскопом; (в, д) – изображение в отраженном свете.

лены минералы серебра и золота, которые в существенных количествах обнаруживаются в парамагнитной и немагнитной фракциях. Нами выявлены – электрум ($Au_{0.58}Ag_{0.42}$), самородное серебро и обрастающий его ленаит $(Ag_{0.77}Cu_{0.26})_{1.03}Fe_{0.98}S_2$ (рис. 3а), штромейерит $(Cu_{0.76}Fe_{0.24})Ag_{1.2}(S_{0.72}As_{0.01})_{0.73}$, акантит $(Ag_{1.94}Cd_{0.02}As_{0.01}Zn_{0.01}Cu_{0.04})_{2\cdot02}S_{0.98}$, штютцит $Ag_{4.91}Te_3$. Эти минералы в процессе сепарации легко отделяются от нерудных минералов и в виде отдельных зерен или комковатых выделений встречаются в парамагнитной и немагнитной фракциях. В некоторых случаях содержащие серебро фазы необычного состава обнаруживаются во включениях в кобальтпентландите, в их составе установлено до 20 мас. % S, 30 мас. % Ag, 17 мас. % Cu и 12 мас. % Fe (рис. 3б).

Пирротин-халькопиритовая ассоциация

Пирротин является одним из самых распространённых сульфидов в породах карбонатитовой серии средних и поздних стадий формирования. В фоскоритах пирротин чаще всего развивается в интерстициях сростков магнетитовых зерен или образует зернистые прожилки на контакте обогащенных магнетитом фоскоритов с карбонатитами. В карбонатитах ранних стадий пирротин равномерно рассеян в породе или подчеркивает ее слабую полосчатость, срастаясь с темноцветными минералами – слюдой или амфиболом. В кальцитовых карбонатитах средних стадий он формирует крупные зерна неправильной пламевидной формы и их срастания, реже призматические кристаллы. Пирротин постоянно ассоциирует с халькопиритом, может замещаться пиритом или марказитом – наиболее поздними сульфидами ассоциации, не считая халькозина и серебросодержащих фаз. В ассоциации с пирротином нами изучены халькопирит, пирит, а также включения в пирротине, представленные ламеллями пирротина другого состава или троилитом, звездчатыми обособлениями сфалерита, сростками кристаллов кобальтпентландита. В краевых зонах зерен пирротина и по трещинам в нем

Таблица 3. Представительные составы борнита из обр. 13ПМ обогащенных сульфидами пород карбонатитовой серии Ковдорского массива (мас. %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10*
Cu	59.96	60.68	60.88	61.32	61.01	62.05	64.01	62.2	67.46	63.04
Ag	0.57	–	–	0.25	0.3	0.1	0.4	–	–	–
Pb	0.32	0.05	»	0.08	0.11	–	–	0.15	0.05	»
Hg	0.03	–	»	–	0.25	0.06	»	0.05	0.08	»
Fe	12.3	12.34	11.83	11.6	11.85	11.21	11.42	11.65	7.9	11.13
Ni	0.01	0.03	–	–	0.01	–	0.03	0.01	0.02	–
Co	–	0.01	0.03	0.03	–	»	0.01	0.04	0.06	»
Zn	»	–	0.18	0.03	0.03	0.05	0.19	0.04	0.07	»
Cd	0.09	»	0.07	0.15	0.09	–	–	0.07	0.14	»
S	26.25	25.76	24.7	24.53	24.38	26.15	25.32	25.89	24.06	26.26
Bi	0.1	0.12	0.21	–	0.05	0.16	0.07	–	–	–
Сумма	99.63	98.99	97.94	97.99	98.08	99.78	101.45	100.1	99.84	100.43
Формульные коэффициенты, рассчитанные на S = 4										
Cu	4.61	4.75	4.97	5.05	5.05	4.79	5.10	4.85	5.66	4.85
Ag	0.03	–	–	0.01	0.01	–	0.02	–	–	–
Fe	1.08	1.10	1.10	1.09	1.12	0.98	1.04	1.03	0.75	0.97
S	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

Примечания. Состав минерала приведен в зависимости от формы выделения: 1 – в срастании с хаулеитом и халькопиритом, 2 – в срастании с халькопиритом 3, 4, – центральный участок с включениями хаулеита и ламеллей iss, 5 – в срастании с рустенбургитом, 6–9 – отдельные зерна без включений, 10 – обрастание халькопирита. * – по литературным данным (Rudashevsky et al., 2004) – ниже предела обнаружения.

наблюдаются включения макинавита, в нескольких образцах установлены самородное серебро, штернбергит или его диморф аргентопирит (рентгеновская диагностика не проводилась) $Ag_{0.96}(Fe_{1.58}Cu_{0.01}Co_{0.01})_{1.59}S_{3.45}$ и фаза близкая по составу к ленаиту. Серебряные фазы располагаются в участках замещения пирротина пиритом или в интерстициях между халькопиритом и пирротином (рис. 3в, 3г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате работ определен химический состав борнита, халькопирита, пирротина, пирита, пентландита и кобальтпентландита из двух контрастных сульфидных парагенезисов (табл. 3–6).

Состав борнита изучался из срастаний с халькопиритом в магнетит-апатитовых фоскоритах с редкометальной минерализацией и сопряженных с ними кальцитовых карбонатитах т. н. Аномальной зоны (Иванюк и др., 2002), и из сульфидного концентрата продуктов переработки апатит-магнетитовых руд, где минерал обрастает халькопирит (Rudashevsky et al., 2004).

Нами изучен борнит (табл. 3) из усредненной пробы кальцит-апатит-магнетитовой породы средних стадий формирования массива. Состав минерала варьирует в отношении главных металлов: концентрация Cu в отдельных зернах достигает 67.5 мас. %, при этом доля железа уменьшается до 7.9 мас. %, обычно его содержание составляет 11.2–11.9 мас. %. Содержание примесных элементов невелико, сумма Ag, Pb и Hg не превышает 0.5 мас. %, содержания Ni и Co близки к пределам их обнаружения – 0.3 мас. %. Краевые участки зерен, контактирующие с халькопиритом или хаулеитом могут обогащаться до 0.6 мас. % Ag и 0.5 мас. % Zn и Cd (в сумме). Колебания состава минерала описываются эмпирической формулой, рассчитанной на 4 атома S: $Cu_{4.79–5.14}Ag_{0.00–0.02}Hg_{0.00–0.01}Fe_{0.98–1.11}Co_{0.00–0.01}Ni_{0.00–0.01}Zn_{0.00–0.01}S_4$.

Состав сосуществующего с борнитом халькопирита, а также состав халькопирита по iss из структур распада приведены в табл. 4. Как и в борните, отношение Cu/Fe в халькопирите варьирует достаточно широко, особенно в ламеллях распада. Постоянно в небольшом количестве (до 0.5 мас. %) присутствуют Co, Pb, Ag, Hg.

Методом пробирного анализа в навесках халькопирита и борнита из пород карбонатитовой серии определены следующие концентрации благородных металлов 2.5 и 6.2 ppm Pt, 1.3 и 17.4 ppm Pd, 13.5 и 22.0 ppm Au соответственно (Petrov et al., 2018), следовательно, по результатам электронно-зондового анализа нельзя предполагать значимые концентрации благородных металлов в этих фазах.

Таблица 4. Представительные составы халькопирита из обр. 13ПМ, обогащенных сульфидами пород карбонатитовой серии Ковдорского массива (мас. %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
Cu	35.46	34.27	33.99	33.19	34.53	36.50	34.93
Ag	0.09	0.12	0.00	0.25	0.02	0.17	–
Pb	0.18	0.07	0.20	0.12	0.10	0.11	0.11
Hg	–	–	0.18	–	0.51	0.00	0.08
Fe	29.64	29.80	29.21	33.50	30.76	29.91	30.03
Ni	0.09	0.09	–	0.09	–	–	0.02
Co	0.13	0.21	»	0.10	0.02	0.02	0.07
Zn	–	0.03	0.04	–	0.02	–	0.02
Cd	»	0.06	0.08	0.01	0.03	»	–
S	34.55	34.66	33.28	33.46	32.11	32.08	32.60
Bi	0.01	0.22	0.11	0.07	0.11	0.06	0.21
Сумма	100.15	99.53	97.09	100.79	98.21	98.85	98.07
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму всех атомов, равную 4							
Cu	1.02	1.00	1.01	0.93	0.99	1.03	1.01
Fe	0.97	0.99	0.99	1.06	1.00	0.96	0.99
S	1.97	2.00	1.96	1.85	1.82	1.80	1.87

Примечания. 1 – кайма халькопирита по борниту 2, 3 – халькопирит в срастании с борнитом, 4 – халькопирит с включениями кобальтпентландита, 5–7 – ламелли в борните. Формульные коэффициенты для микропримесей в таблице не показаны, так как их сумма не превышает 0.04 а. ф.

Проекция состава борнита, срастающегося с халькопиритом и iss, на диаграмму сольвуса борнит-iss (Sugaki, 1965) позволяет оценить температуру формирования данного парагенезиса как 380–420°C (рис. 2г). Наличие многочисленных ламеллей в борните говорит о том, что первичный борнит был сформирован при более высокой температуре. Ассоциация халькопирита с борнитом указывает на высокую фугитивность серы, поскольку при понижении температуры происходит реакция Chp (халькопирит) + Bn (борнит) = iss (промежуточный твердый раствор). С другой стороны, очевидно, что фугитивность серы в богатых магнетитом фоскоритах и карбонатитах не должна превышать фугитивности серы в равновесии магнетит-пирит-гематит. На рис. 4 показано, что линии, отвечающие равновесиям $FeS_2 + Fe_2O_3 = Fe_3O_4$ и Chp + Bn = iss, пересекаются при температуре 480°C, именно это значение следует считать верхним пределом температуры формирования халькопирит-борнитовой ассоциации.

Состав пирротина и сосуществующих с ним халькопирита, пирита из пирротин-халькопиритового парагенезиса приведены в табл. 5. Во всех минералах отмечается постоянное, до первых десятых мас. %, присутствие примеси висмута, а также примеси кобальта – от первых десятых мас. % и ниже. По отношению металлы/сера наблюдаются две контрастные группы составов пирротина. Первая – пирротин со структурами распада пирротин-пирротин или пирротин-кобальтпентландит. Такой пирротин характеризуется высоким содержанием металлов – от 0.9 а. ф. (атомов на формулу) и более. Вторая группа представлена пирротином в срастании с халькопиритом; этот пирротин характеризуется высоким содержанием серы и низким – металлов (до 0.88 а. ф.), что отвечает составу пирротина “4C”. В пирротине из разных групп наблюдается близкое содержание примесей Cu, Ag, Ni и Co, однако, более высокие содержания Ag и Co (до 0.1 и 0.4 мас. % соответственно) чаще встречаются в пирротине первой группы, тогда как в пирротине второй группы содержания этих элементов обычно не превышают 0.03 и 0.15 мас. % соответственно.

Состав халькопирита отличается постоянным присутствием небольших количеств (первые десятые мас. %) Bi, Pb и Ag; максимальная концентрация Ag не превышает 0.3 мас. %. Встречаемое в анализах высокое содержание цинка (до 1 мас. %) связано с микровростками сфалерита. Состав пирита близок к стехиометрическому.

Температура кристаллизации пирротин-халькопиритовой ассоциации не превышает 335°C (Lusk, Bray, 2002), поскольку при более высокой температуре пирротин реагирует с халькопиритом с образованием пирит-кубанитовой ассоциации. Еще более низкая температура формирования – около 300°C (табл. 5) оценена по распределению кобальта между пирротином и халькопиритом для изученных образцов с серебряной минерализацией (Безмен и др., 1978). Халькопирит может сосуществовать только с пирротином, обогащенным серой, близким по составу к пирротину равновесному с пиритом (Yund, Kullerud, 1966). Равновесие халькопирит-пирротин, согласно экспериментальным

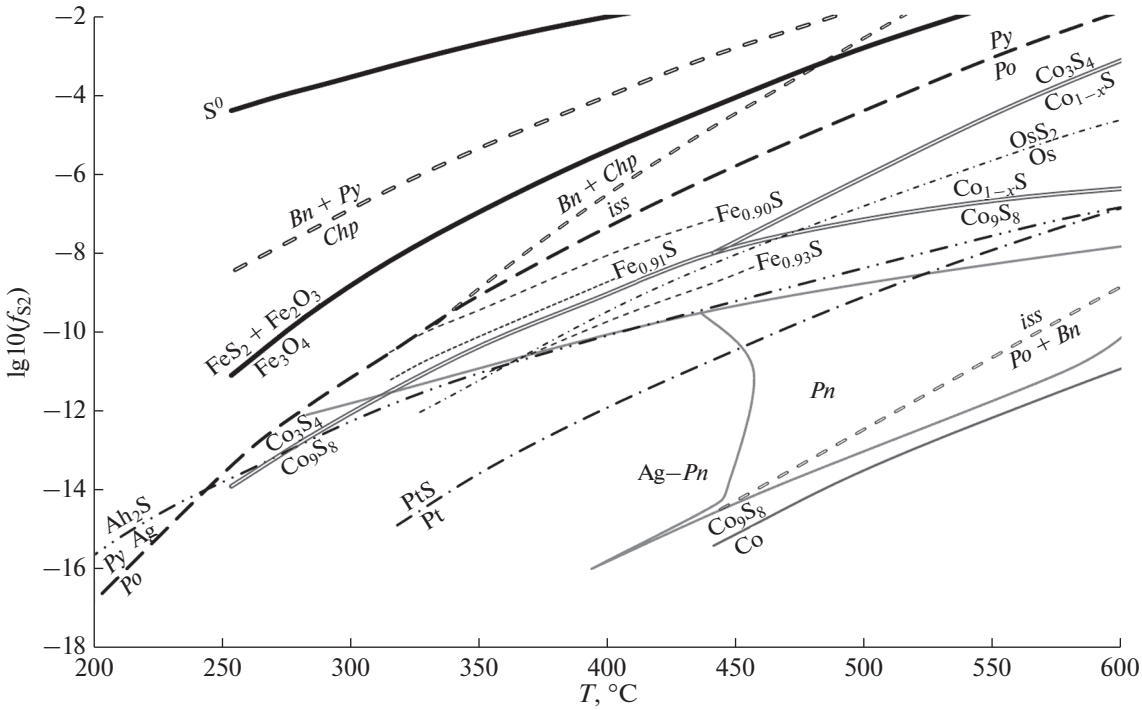

Рис. 4. Границы устойчивости минералов железа, меди, кобальта, серебра и платины в зависимости от температуры и фугитивности серы. Обобщение литературных данных (Lusk, Bray, 2002; Sack, Ebel, 2006; Fleet, 2006). Пунктирными линиями показана фугитивность серы в равновесии с пирротином состава $Fe_{0.90}S$, $Fe_{0.91}S$ и $Fe_{0.93}S$. Принятые сокращения минералов: *Py* – пирит, *Po* – пирротин, *Pn* – пентландит, *Ag-Pn* – аргентопентландит, *Chp* – халькопирит, *Bn* – борнит, *iss* – промежуточный твердый раствор.

Таблица 5. Состав ассоциирующих пирротина и халькопирита (мас. %) и оценка температуры формирования сульфидного парагенезиса в породах карбонатитовой серии Ковдорского массива

Компонент	18-11		18-12		18-14			18-39	
	Po	*Chp*	*Po*	*Chp*	*Po*	*Po*	*Chp*	*Po*	*Chp*
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mn	–	–	–	0.01	–	0.15	0.33	0.12	0.02
Fe	59.37	29.97	61.34	29.01	60.41	62.08	31.8	58.91	30.97
Co	0.19	–	0.1	–	0.08	0.11	0.03	0.13	0.05
Ni	0.02	»	0.05	0.01	0.02	0.04	0.02	0.05	–
Cu	0.13	33.69	–	33.73	0.1	0.1	33.47	0.1	36.03
Zn	–	0.03	»	0.95	0.17	0.06	0.56	0.22	–
Pb	0.06	0.08	»	0.09	0.06	0.09	0.03	0.11	0.06
Ag	–	0.04	0.1	0.09	0.04	0.04	0.01	0.01	–
Bi	0.17	0.04	0.18	0.12	0.09	0.19	0.09	0.03	0.08
S	37.46	33.57	37.14	33.04	38.64	39.12	34.79	40.08	35.79
Сумма	97.4	97.42	98.91	97.05	99.61	101.98	101.13	99.76	103.00
	Формульные коэффициенты								
Fe	0.91	1.03	0.95	1.01	0.9	0.91	1.05	0.84	0.99
Cu	–	1.01	–	1.03	–	–	0.97	–	1.02
S	1	2	1	2	1	1	2	1	2
T, °C	<220*		<300*		314–276			318	

Примечания. *Po* – пирротин, *Chp* – халькопирит. Формульные коэффициенты рассчитаны для пирротина на сумму атомов серы равную единицы, для халькопирита – двум. *T*, °C – температура кристаллизации, оцененная по распределению Co между сосуществующими минералами (Безмен и др., 1975; 1978). * – температура оценена по нижнему пределу обнаружения кобальта в халькопирите равному 0.03 мас. %.

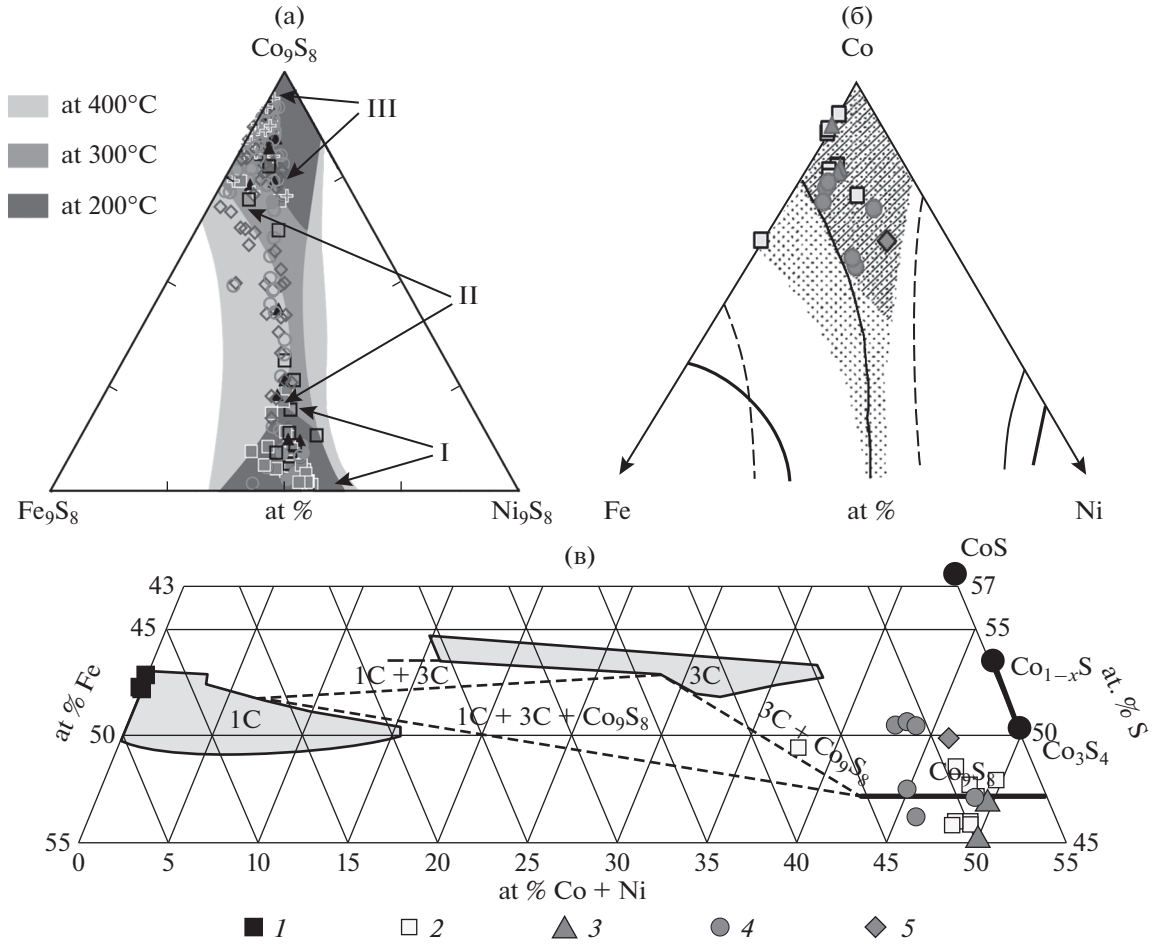

Рис. 5. (а, б) – поля стабильности пентландита-кобальтпентландита в зависимости от температуры кристаллизации (Kaneda et al., 1986) и составы фаз из пород Ковдорского массив. (а) литературные данные (Ivanyuk et al., 2018) для пироксенитов – I, пород карбонатитовой серии магматического генезиса – II, поздних карбонатитов гидротермального генезиса – III; (б) наши данные для пирротин-халькопиритового парагенезиса из сульфидсодержащих пород карбонатитовой серии. (в) – составы сульфидов кобальта и содержащего вростки кобальтовых фаз пирротина, проекция на часть диаграммы Co–Fe–S при температуре 325°C (Farrel, Fleet 2002) с добавлением положения теоретических составов фаз (выделено черными кружками): – кобальтового пирротина ($Co_{1-x}S$), джайпурита (CoS) и линнеита (Co_3S_4). Условные обозначения: *1* – центральная часть зерен пирротина с включениями сульфидов кобальта, *2* – экссолюционные включения сульфидов кобальта в пирротине, *3* – кобальтпентландит, развивающийся по трещинам в пирротине, *4* – сульфиды кобальта в ассоциации с поздним борнитом и сульфидами серебра, *5* – сульфид кобальта, нарастающий на халькопирит.

данным, полученным при исследовании зависимости fS_2 от *T* для системы пирит-пирротин-халькопирит-кубанит (Lusk, Bray, 2002), возможно лишь в узком диапазоне фугитивности серы, отличающемся от буфера пирит-пирротин не более чем на одну логарифмическую единицу. При понижении активности серы халькопирит будет реагировать с сульфидами железа, вместо него будет кристаллизоваться кубанит.

Интересные данные получены нами по составу для кобальтпентландита и промежуточного твердого раствора из борнит-халькопиритового и пирротин-халькопиритового парагенезисов (табл. 6, рис. 5). Согласно данным, полученным по ковдорским минералам группы пентландита (Ivanyuk et al., 2018), наблюдается полный ряд составов от пентландита до кобальтпентландита, которые кристаллизуются в породах раннемагматического генезиса – пироксенитах и породах карбонатитовой серии от ранних магматических до поздних гидротермальных стадий формирования (рис. 5а). На диаграмме Kaneda et al. (1986), часть составов изученных нами минералов попадает в область кристаллизации минералов фоскоритов и карбонатитов магматически-гидротермального генезиса, их температура формирования близка к 300°C, большинство же данных располагается в области кристаллизации минералов из карбонатитов гидротермального генезиса с температурами близкими к 200°C (рис. 5а, 5б).

Таблица 6. Представительные составы кобальтпентландита и промежуточного твердого раствора iss с фазой CoS из борнит-халькопиритового и пирротин-халькопиритового парагенезисов пород карбонатитовой серии Ковдорского массива (мас. %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	18-12			18-15				18-41	13ПМII							18-15	18-23	18-12
Fe	5.79	7.12	5.78	4.66	3	15.81	4.22	5.43	8.8	9.29	4.86	7.03	7.68	4.83	6.45	62.23	62.37	59.15
Ni	3.16	3.08	3.6	0.4	0.5	0.33	0.55	6.4	9.65	9.5	8.8	2.93	3.35	10.55	2.84	0.01	0	0.07
Co	58.92	57.92	59.73	61.91	63.7	49.56	64.31	54.14	45.08	48.76	54.37	49.65	47.73	45.43	49.31	0.41	0.16	0.12
Cu	0.04	–	–	0.01	0.08	0.03	0.05	0.11	2.72	0.23	0.37	0.82	0.67	0.48	0.53	–	–	–
Zn	–	»	»	0.13	–	0.07	0.21	0.3	0.04	0.09	0.14	0.04	0.06	0	0.02	»	»	»
Ag	»	0.05	»	–	0.03	0.12	0.06	–	–	0.04	0.05	0.36	0.16	0.1	0.19	0.02	0.06	»
Bi	0.08	0.08	0.24	»	–	0.08	0.12	0.11	0.25	0.16	0.32	0.09	0.13	0.01	0.16	0.17	0.02	0.08
S	31.24	31.15	31.07	32.3	33.3	34.84	33.17	33.56	31.17	31.43	32.8	32.99	32.27	32.64	32.16	38.45	38.66	37.44
Сумма	99.23	99.4	100.42	99.41	100.61	100.84	102.69	100.05	97.71	99.5	101.71	93.91	92.05	94.04	91.66	101.29	101.27	96.86
Формульные количества главных катионов, рассчитанные на сумму атомов серы																		
Co	8.21	8.09	8.37	8.34	8.33	6.19	8.44	7.02	6.3	6.75	7.21	6.55	6.44	6.06	6.67	0.01	–	–
Fe	0.85	1.05	0.85	0.66	0.41	2.08	0.58	0.74	1.3	1.36	0.68	0.98	1.09	0.68	0.92	0.93	0.93	0.91
Ni	0.44	0.43	0.51	0.05	0.07	0.04	0.07	0.83	1.35	1.32	1.17	0.39	0.45	1.41	0.39	–	–	–
Сумма	9.51	9.58	9.73	9.08	8.82	8.34	9.13	8.65	9.3	9.47	9.13	8.05	8.09	8.22	7.98	0.94	0.93	0.91
S	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	1	1	1

Примечания. 1–11 – кобальтпентландит (идеальная формула Co_9S_8), 12–15 – твердый раствор близкий по составу к CoS (вероятно, джайпурит), 16–18 – пирротин с включениями кобальтпентландита, идеальная формула $Fe_{1-x}S$. Морфология выделений представлена: 1, 2, 4, 5, 6, 8 – микровключения в пирротине, 3 – кристаллы в краевых зонах по трещинам в пирротине, 7- прожилок в пирротине, 9 – включение в борните, 10 – зерно с включениями Ag-содержащего сульфида, 11 – зерно в срастании с борнитом, 12 – центральный и 13 – краевой участки кристалла с включениями Co-Ag-содержащего сульфида (рис. 3б), 14 кайма вокруг iss/халькопирита, 15 – кайма вокруг борнита.

На фазовой диаграмме Co–Fe–S (рис. 5в) (Farrel, Fleet, 2002) состав пирротина с включениями кобальтпентландита попадает в область составов, принадлежащих полю “1C” – нормального железистого пирротина. Интересно, что такой пирротин содержит очень мало кобальта – не более 0.4 мас. %, что заметно ниже, чем можно ожидать согласно фазовой диаграмме. Состав кобальтпентландита из включений в пирротине и борните близок к теоретическому составу $(Co,Ni,Fe)_9S_8$.

В ассоциации с борнитом и халькопиритом наблюдается кобальтовая фаза, которая заметно богаче серой (Me : S = 1 : 1), и по всей видимости, соответствует джайпуриту. Джайпурит – редкий минерал, помимо его находки в Индии в низкотемпературных гидротермальных рудах Кхетри (Раджастан, Индия), он обнаружен в необычной высокощелочной и высокоглиноземистой ассоциации фенитизированных эгирин-биотит-нефелин-полевошпатовых пород Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов), где он находится в виде вростков в халькопирите и ассоциирует с пирротином (Яковлева и др., 2010). Это говорит об очень необычных условиях, необходимых для его кристаллизации. По сравнению с джайпуритом из Хибинских пород, в нашей фазе отмечается несколько более высокое содержание примесей Fe – от 4.8 до 7.8 мас. % и Ni – от 2.8 до 10.5 мас. % (табл. 6), минерал из Хибинского массива содержит 5.7–6.6 мас. % Fe и 1.9–2.2 мас. % Ni (Яковлева и др., 2010).

Вопрос о топологии фазовой диаграммы в области состава кобальтового пирротина остаётся дискуссионным. Дж. Р. Крейг с соавторами (Craig et al., 1979) экспериментально показали, что фаза $Co_{1-x}S$ ниже ~450°C перестает быть стабильной, уступая место двухфазной ассоциации Co_3S_4 и Co_9S_8. В.А. Брюквин и Л.И. Блохина (1997) обнаружили переход $Co_{1-x}S$ при температуре около 545°C в низкотемпературную модификацию, существующую в узком диапазоне составов, близком к Co_8S_9, которая может сосуществовать либо с Co_3S_4, либо с Co_9S_8. Возможность существования фазы CoS в данной системе (Bryukvin, Blokhina, 1997) не была исследована, однако минерал джайпурит аналогичного состава был получен путем гидротермального синтеза при температуре 120°C (Zhan et al., 1999). В любом случае, существование фазы CoS или $Co_{1-x}S$ говорит об активности серы промежуточной между областями кристаллизации линнеита и кобальтпентландита. Сопоставление полей стабильности кобальтовых фаз с данными по другим сульфидам (Lusk, Bray, 2002; Sack, Ebel, 2006; Fleet, 2006), показало, что существование как джайпурита, так и равновесия между кобальтпентландитом и линнеитом Co_3S_4 требует активности серы, при которой возможно существование равновесия между Ag–AgS, т.е. заметно более высокой, чем активность серы, в равновесии Pt–PtS (рис. 4). Следовательно, самородная платина и ее сульфидные соединения не могут кристаллизоваться совместно с фазой состава джайпурита, а также с халькопиритом. Это объясняет отсутствие самородных минералов PGE в изученном нами пирротин-халькопиритовом парагенезисе.

Т.А. Кравченко (2014) при изучении системы Cu–Fe–S с добавками Pt, Pd и Sn было показано, что линия борнит-кубанит разделяет области устойчивости сульфидов благородных металлов и их сплавов с железом: в области фазовых ассоциаций с изокубанитом и пирротином стабильны изоферроплатина и тетраферроплатина, а также их палладиевые аналоги, тогда как в области кубанит-халькопиритовых равновесий стабильны куперит, высоцкит и брэггит. С ростом фугитивности серы, в области пирит-борнитового равновесия становится стабилен маланит $CuPt_2S_4$. Оловосодержащие интерметаллиды – атокит и рустенбургит стабильны в широком диапазоне составов рассмотренной системы (Кравченко, 2014). По-видимому, решающим фактором наличия минералов PGE в халькопирит-борнитовом и их отсутствия в пирротин-халькопиритовом парагенезисах является температура кристаллизации фаз, а не фугитивность серы. Определено, что подвижность Au, Pt и Pd в растворах резко снижается с понижением температуры от 400 к 300°C (Tarkian, Stribrny, 1999 и ссылки в ней). Следовательно, формирование халькопирит-борнитового парагенезиса в карбонатитах и фоскоритах Ковдора могло происходить в условиях высокой, а халькопирит-пирротинового – низкой подвижности этих благородных металлов.

Наибольшее разнообразие ассоциаций минералов благородных металлов характерно для магматических Cu–Ni месторождений, большое число минералов PGE, Ag и Au, в том числе с As, Se, Bi, Te, Sb, Sn обнаружено в сульфидных ассоциациях Норильских интрузий (The geology..., 2002; Дистлер и др., 1999; Naldrett, 2004; Спиридонов, 2010; Синякова, Косяков, 2012). Надо отметить, что состав, взаимоотношения и последовательности выделения минералов благородных металлов в сульфидных ассоциациях Ковдорского массива (табл. 1) во многом похожи на описанные в Норильских интрузиях (Спиридонов, 2010), а также подобны установленным в карбонатитах Палаборы (Rudashevsky et al., 2004).

В Норильском месторождении PGE, Ag и Au минерализация формируется в несколько этапов, на первом магматическом этапе происходит отделение сульфидного расплава от ультраосновного, на гидротермальных стадиях благороднометальные ассоциации становятся более разнообразны за счет преобразования первичных фаз (процессы

растворения, замещения, перераспределения). В сульфидных магматических расплавах, основными элементами являются Fe, Cu, Ni и S. PGE, Ag и Au присутствуют в подчиненном количестве, As, Se, Bi, Te, Sb, Sn являются примесными, минералы-носители примесных элементов кристаллизуются на заключительных стадиях образования руд. PGE, Ag, Au, As, Se, Bi, Te, Sb, Sn могут присутствовать в рудообразующих сульфидах в виде изоморфных примесей или формировать собственные минеральные фазы – сплавы, интерметаллиды, сульфиды, арсениды, сульфоарсениды, теллуридов и т.д. (The geology..., 2002; Спиридонов, 2010; Синякова, Косяков, 2012).

Наиболее распространенной гипотезой возникновения магматогенных Cu–Ni месторождений в ультраосновных массивах и механизма концентрирования в них PGE является гипотеза фракционной кристаллизации многокомпонентного сульфидного расплава (Naldrett, 2004; Синякова и Косяков, 2012; Дистлер и др., 2016). Основная масса благородных металлов в таких системах присутствует в качестве примеси в сульфидах и в виде самостоятельных минералов микронного размера. Минералы благородных металлов кристаллизуются в ходе субсолидусных превращений и способны перекристаллизовываться под воздействием на них позднемагматических флюидов (Синякова, Косяков, 2012; Синякова и др., 2017; Косяков и др., 2012).

Исследование благороднометальных ассоциаций сульфидных руд показало, что PGE при повышенных температурах имеют очень большое сродство к S, As, Te, Sb, Bi (Спиридонов, 2010). Согласно экспериментальным исследованиям эволюции сульфидных расплавов было определено, что для природных сульфидных систем кристаллизация может начинаться с выделения Fe–Ni моносульфидного твердого раствора (mss), при этом расплав обогащается Cu, PGE, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Te и Se. Затем из этих остаточных расплавов кристаллизуются высокотемпературные сульфидные Ni–Cu–Fe твердые растворы (iss) (Налдретт, 2003; Tsujimura, Kitakaze, 2004; Косяков и др., 2012; Синякова и др., 2017). Теоретически, температурный минимум в четырехкомпонентной системе должен быть эвтектикой с выделением четырех минералов. В системе Cu–Fe–Ni–S это mss + + борнитовый твердый раствор + cb (кубанит) + iss (Косяков и др., 2012) или борнит, iss, железистый и никелистый пентландиты (Синева и др., 2018). С другой стороны, перитектический характер выделения iss приводит к тому, что на стадии его выделения эволюция сульфидного расплава может закончится (Косяков, и др., 2012). Температура iss-борнитовой эвтектики в системе Cu–Fe–S оценивается близкой к 750°C (Tsujimura, Kitakaze, 2004), а в системе Ni–Cu–Fe–S близкой к 578°C, в последнем случае фазовая ассоциация включает борнит, iss, железистый и никелистый пентландиты (Синева и др., 2018). Высокотемпературные сульфиды нестабильны и претерпевают субсолидусные преобразования: распад твердых растворов и перекристаллизацию (Налдретт, 2003; Косяков и др., 2012).

Оценка температуры формирования пород карбонатитовой серии Ковдорского массива проводилась по данным гомогенизации флюидных включений в минералах. Температура формирования магнетит-апатит-форстеритовых, магнетит-апатит-гумит-флогопитовых и магнетит-апатитовых магматических пород, оценивается в среднем как 600–750°C (Соколов, 1996). Верхняя граница температур гомогенизации включений в породообразующих минералах фоскоритов и кальцитовых карбонатитов самой ранней стадии образования определена в 880–1020°C, нижняя для кальцитовых карбонатитов магматических стадий в 620–750°C (Veksler et al., 1998), гомогенизация флюидных включений в наиболее ранних минералах доломитовых карбонатитов проходит при температуре 620–730°C (Соколов, 2005), а в наиболее позднем лабунцовите – при температуре 200°C (Sokolov, 2014).

Одной из гипотез генезиса карбонатитовых массивов является формирование фоскорит-карбонатитового расплава путем фракционирования первичного щелочно-ультраосновного расплава (Veksler et al., 1998). Переход от магматической стадии к гидротермальной в таких массивах можно оценить по температуре солидуса системы. Вопрос о составе карбонатитового расплава остается дискуссионным, в модельных системах было определенно несколько температурных минимумов: кальцит-портландит-кальциохондродит – 637°C (Lee, Wyllie, 1998), кальцит-доломит-периклаз – 685°C при давлении 1 кбар, и – 660°C при давлении 2 кбар (Treiman, Essene, 1984), апатит-кальцит-флюорит-портландит – 654°C (Wyllie, 1967). Реакционная точка кальцит-ниеререит-нейборит (Mitchell, Kjasgaard, 2010) и натрокарбонатитовые эвтектики ниеререит-нейборит-флюорит показали температуру 558–541°C (Jago, Gittins, 1991; Tomkute et al., 2014), а ниеререит- нейборит–грегореит – 525°C (Mitchell, Kjasgaard, 2010).

Проведенное нами определение температуры халькопирит-борнитового равновесия в породах карбонатитовой серии Ковдорского массива показало его существование при более низких значениях (около 480°C), чем температурный диапазон кристаллизации породообразующих минералов фоскоритов и кальцитовых карбонатитов, однако это не исключает того, что Cu–Fe или Ni–Cu–Fe-сульфидные расплавы могли существовать на магматической стадии формирования карбонатитов, поскольку часть значений температуры гомогенизации включений в минералах кальцито-

вых и доломитовых карбонатитов оказывается достаточной для существования Cu–Fe–Ni–S расплава. Можно допустить, что в ходе дифференциации карбонатитовой магмы богатая медью сульфидная жидкость отделилась от карбонатитового расплава, затем продукты ее кристаллизации (iss и борнит) под воздействием флюидов были перекристаллизованы в халькопирит-борнитовую ассоциацию.

В аналогичном по составу Ковдорскому массиву – карбонатитовом массиве Палабора (ЮАР) благороднометальная ассоциация обнаружена преимущественно в борнит-халькопирит-пентландитовых рудах, генезис которых рассматривается как комплексный, включающий как магматическую, так и гидротермальную стадии (Verwoerd, 1986; Aldous, 1986). Предполагается, что на ранних стадиях формирования фоскоритов, сульфидный расплав отделялся от карбонатитового, при этом кристаллизация его проходила одновременно с кристаллизацией более поздних по отношению к фоскоритам кальцитовых карбонатитов. На постмагмагматических гидротермальных стадиях, завершающих процесс формирования карбонатитов происходили закономерные изменения минеральных ассоциаций. Отделение сульфидной жидкости на магматической стадии подтверждено находками в составе расплавных включений в оливине и клинопироксене из пород карбонатитовой серии борнита, халькопирита и пентландита (Eriksson, 1989; Aldous, 1980). Оценка температур формирования сульфидов на магматической стадии по включениям показала величину около 1000°C (Eriksson, 1989). Позднее, при исследовании гомогенизации включений в апатите из фоскоритов массива Палабора было показано, что их формирование проходило при температурах – 720–750°C (Соловова и др., 1998), температура при которой формировалась основная сульфидная ассоциация определена в 550°C (Giebel et al., 2017).

ВЫВОДЫ

Исследования борнит-халькопиритовой и пирротин-халькопиритовой ассоциаций пород карбонатитовой серии Ковдорского массива, показали, что благороднометальная минерализация распространена в сульфидсодержащих карбонатитах и фоскоритах средней и поздней стадий формирования, сульфиды кристаллизуются позже главных породообразующих минералов карбонатитов и фоскоритов и имеют длительный полистадийный генезис.

Показано, что кроме широко распространенной пирротиновой ассоциации (Афанасьев, 2011; Ivanyuk et al., 2018), в сульфидных парагенезисах развиты ассоциации с преобладанием халькопирита и борнита.

Определено, что борнит-халькопиритовый парагенезис является более ранним по отношению к пирротин-халькопиритовому и может обогащаться PGE, Au и Ag, в то время как в пирротин-халькопиритовой ассоциации преобладает Ag минерализация.

Температура начала формирования борнит-халькопиритового парагенезиса с Os–Ir-, Pt–Ni- и Pt–Pd–Sn минералами, определенная по диаграммам состояния Cu–Fe–S фаз, обнаруженных в нем, соответствует 480°C, минералы As, Bi, Sb, Te, в том числе с благородными металлами формировались при более низких температурах.

Пирротин-халькопиритовый парагенезис с серебряной минерализацией образовался при температуре не выше 300°C. Минеральный состав серебряных фаз и температура их кристаллизации близки к определенным ранее для карбонатитов Гулинского массива (Полярная Сибирь) и составляет 150°C (Сорохтина и др., 2019), что позволяет считать процесс формирования серебряной минерализации в интрузивных карбонатитах универсальным, связанным с поздней гидротермальной переработкой пород карбонатитовой серии.

Таким образом, наибольшие концентрации благородных металлов установлены в борнит-халькопиритовой ассоциации магнетит-апатитовых пород карбонатитовой серии. Впервые при исследовании двух контрастных по составу сульфидных парагенезисов показано, что при образовании карбонатитов Ковдорского массива с понижением температуры от 480 к 300°C и ниже, происходит смена ранних минеральных ассоциаций с Os, Pt и Pd-Sn минерализацией поздними, в которых образуются минералы As, Bi, Sb, Te, в том числе содержащие Pt, As и Ag, а также самородные серебро и, возможно, золото.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00590.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Афанасьев Б.В. (2011) Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб.: Роза ветров, 224 с.

Балабонин Н.Л., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. (1980) Редкие сульфиды в породах Ковдорского массива. *Минеральные комплексы и минералы Кольского полуострова,* Апатиты: КФАН СССР, 88-92.

Безмен Н.И., Тихомирова В.И., Косогова В.П. (1975) Пирит-пирротиновый геотермометр: распределение никеля и кобальта. *Геохимия.* (5), 700-715.

Безмен Н.И., Ерёмин Н.И., Наразаули И.Г., Позднякова Н.В., Сергеева Н.Е. (1978) Пирит-халькопиритовый геотермометр: распределение кобальта. *Геохимия.* (3), 384-389.

Булах А.Г., Рудашевский Н.С., Карчевский П.И. (1998) Золото, серебро, сульфиды и редкоземельные минералы в карбонатитах месторождения Люлекоп (ЮАР).

Записки Российского Минералогического Общества. **127**(3), 45-54.

Гавриленко Б.В., Бакушкин Е.М., Балаганская Е.Г., Ефимов А.А., Корчагин А.У., Скиба В.И., Шпаченко А.К., Гроховская Т.Л. (2002а) Благородные металлы в породах и рудах интрузивных комплексов Кольского региона. *Записки Российского Минералогического Общества*. **131**(1), 9-19.

Гавриленко Б.В., Шпаченко А.К., Скиба В.И., Балаганская Е.Г., Вурсий Г.Л. (2002б) Распределение благородных металлов в породах, рудах и концентратах апатитоносных интрузивных комплексов Карело-Кольского региона. *Геология и полезные ископаемые Кольского п-ва. 2. Полезные ископаемые, минералогия, петрология, геофизика*. Апатиты: КНЦ РАН, 48-63.

Дистлер В. В., Синякова Е. Ф., Косяков В. И. (2016) Поведение благородных металлов при фракционной кристаллизации богатых медью сульфидных расплавов. *ДАН*. **469**(4), 461-464.

Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Л.Дж., Криволуцкая Н.А., Туровцев Д.М., Голованова Т.А., Мохов А.В., Кнауф А.А., Олешкевич О.И. (1999) Платиновые руды Норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов. *Геология рудных месторождений*. **41**(3), 241-265.

Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкевич В.А. (2000) *Платинометальные месторождения России. С.-Пб.*: Наука, 755 с.

Иваников В.В., Краснова Н.И., Филиппов Н.Б., Путинцева Е.В., Богачев В.А. (1996) О проявлении платинометальной минерализации палаборского типа в карбонатитовых массивах Кольского полуострова. *ДАН*. **351**(5), 659-660.

Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. (2002) Ковдор. Апатиты: Минералы Лапландии, 326 с.

Коноплева Н.Г., Пахомовский Я.А., Базай А.В., Калашников А.О., Корчак Ю.А., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю. (2010) Рассеянная благороднометальная минерализация в породах Ковдорского массива. *Труды VII Всероссийской Ферсмановской научной сессии*. Апатиты: ООО К & М, 56-59.

Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Дистлер В.В. (2012) Экспериментальное моделирование формирования фазовых соотношений и зональности магматических сульфидных медно-никелевых руд, Россия. *Геология рудных месторождений*. **54**(3), 221-252.

Кравченко Т.А. (2014) Pt–Pd–Sn металлиды в области кристаллизации Pt–Pd сульфидов в системе Cu–Fe–S. *Новые данные о минералах*. **49**, 92-96.

Лазаренков В.Г., Петров С.В., Таловина И.В. (2002) *Месторождения платиновых металлов*. СПб.: Недра, 297с.

Налдретт А.Д. (2003) Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометальных руд. С.-Петербург: СПбГУ, 487 с.

Путинцева Е.В., Петров С.В., Филиппов Н.Б. (1997) Благородные металлы в продуктах переработки руд Ковдорского месторождения. *Обогащение руд* .(5), 22-25.

Путинцева Е.В., Дистлер В.В., Петров С.В., Крапля Е.А., Служеникин С.Ф., Филиппов Н.Б. (1999) Новые данные о благороднометальной минерализации щелочных комплексов Карело-Кольского региона. *Карбонатиты Кольского полуострова*. Санкт-Петербург: СПбГУ, 97-98.

Рудашевский Н.С., Кнауф В.В., Краснова Н.И., Рудашевский В.Н. (1995) Платинометальная и золото-серебряная минерализация в рудах и карбонатитах щелочно-ультраосновного комплекса (Ковдорский массив, Россия). *Записки Российского Минералогического Общества*. (5), 1-15.

Синева С.И., Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Новожилова О.С. (2018) Кристаллизация квазибинарной эвтектики bnss-tss в системе Cu–Fe–Ni–S. *Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2018)*. Воронеж: Научная книга, 469-470.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. (2012) Поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu–Fe–Ni-сульфидных расплавов, содержащих As и Co. *Геология и геофизика*. **53**(10), 1374-1400.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Борисенко А.С. (2017) Влияние примесей As, Bi, Te на поведение платиновых металлов при фракционной кристаллизации сульфидной магмы. *ДАН*. **477**(4), 470-474.

Соколов С.В. (1996) Температуры образования и температурные фации карбонатитов щелечно-ультраосновных комплексов. *Геохимия*. (1), 15-21.

Соколов С.В. (2005) Физико-химические условия формирования оруденения в породах карбонатитовой серии. *Разведка и охрана недр*. (4), 29-32

Соловова И.П., Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Кононкова Н.Н. (1998) Изучение включений расплава в минералах карбонатитового комплекса Палабора (Южная Африка). *Геохимия*. **36**(5), 435-447.

Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н., Зайцев В.А., Кононкова Н.Н., Асавин А.М. (2019) Сульфидные ассоциации карбонатитов и фоскоритов Гулинского массива (Полярная Сибирь) и их перспективность на благородные металлы. *Геохимия*. **64**(11), 1111-1132.

Sorokhtina N.V., Kogarko L.N., Zaitsev V.A., Kononkova N.N., Asavin A.M. (2019) Sulfide mineralization in the carbonatites and phoscorites of the Guli massif, Polar Siberia, and their noble-metal potential. *Geochem. Int.* **57**(11), 1125-1146.

Спиридонов Э.М. (2010) Рудно-магматические системы Норильского рудного поля. *Геология и геофизика*. **51**(9), 1379-1395.

Субботина Г.Ф., Субботин В.В., Пахомовский Я.А. (1981) Некоторые особенности сульфидной минерализации апатит-магнетитовых руд и карбонатитов Ковдорского месторождения. *Вещественный состав щелочных интрузивных комплексов Кольского п-ова*. Апатиты: КФ АН СССР, 88-95.

Шарыгин В.В., Житова Л.М., Нигматулина Е.Н. (2011) Файрчильдит $K_2Ca(CO_3)_2$ в фоскоритах Палаборы, Южная Африка: первая находка в щелочно-карбонатитовых комплексах. *Геология и геофизика*. **52**(2), 261-275.

Шпаченко А.К. (2012) Сульфидные минералы щелочно-ультрабазитовых с карбонатитами массивов Кольского п-ова. *Труды IX Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. Апатиты: ООО К & М, 316-318.

Шпаченко А.К., Нерадовский Ю.Н., Савченко Е.Э. (2010) Аргентопентландит в коренных породах Ковдорского массива. *Труды VII Всероссийской Ферсмановской научной сессии*. Апатиты: ООО К & М., 115-117.

Яковлева О.С., Пеков И.В., Брызгалов И.А., Меньшиков Ю.П. (2010) Халькогенидная минерализация в глиноземистых фенитах Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия). *Новые данные о минералах*. **45**, 33-49.

Aldous R.T.H. (1980) Ore genesis in copper-bearing carbonatites: a geochemical, mineralogical and fluid inclusion study. PhD thesis. London: Imperial College. 300p.

Aldous R.T.H. (1986) Copper-rich fluid inclusions in pyroxenes from the guide copper mine, a satellite intrusion of the Palabora igneous complex, South Africa. *Econ. Geol.* **81**, 143-155.

Bryukvin V.A., Blokhina L.I. (1997) Phase equilibria in the system iron-cobalt-sulfur. *In Pyrometall. Fundam. Process Dev. Proc. Nickel-Cobalt 97.* (Eds. Levac C.A., Berryman R.A.). Canada: Inst. Min. Metall. Petroleum. Montreal. Quebec. 337-341.

Craig J.R., Vaughan D.J., Higgins J. B. (1979) Phase relations in the Cu-Co-S system and mineral associations of the carrollite ($CuCoS_4$) – linnaeite (Co_3S_4) series. *Econ. Geol.* **74**, 657-671.

Dawson J.B., Hinton R.W. (2003) Trace-element content and partitioning in calcite, dolomite and apatite in carbonatite, Phalaborwa, South Africa. *Mineral. Mag.* **67**, 921-930.

Eriksson S.C. (1989). Phalaborwa: a saga of magmatism. metasomatism and miscibility. *Carbonatite: genesis and evolution.* (Ed. Bell K.). London: Unwin Hyman, 221-249.

Farrell S.P., Fleet M.E. (2002) Phase separation in $(Fe,Co)_{1-x}S$ monosulfide solid-solution below 450 c, with consequences for coexisting pyrrhotite and pentlandite in magmatic sulfide deposits. *Can. Miner.* **40**(1), 33-46.

Fleet M.E. (2006) Phase Equilibria at High Temperatures. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* **61**, 365-419.

Giebel R.J., Gauert C.D.K., Marks M.A.W., Costin G., Markl G. (2017) Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora carbonatite complex, South Africa. *Am. Mineral.* **102**(6), 1218-1233.

Giebel R.J., Marks, M.A.W., Gauert, C.D.K., Markl, G. (2019) A model for the formation of carbonatite-phoscorite assemblages based on the compositional variations of mica and apatite from the Palabora Carbonatite Complex, South Africa. *Lithos.* **324–325**, 89-104.

Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Mikhailova J.A., Kalashnikov A.O., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Goryainov P.M. (2018) Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia: II. Sulfides. *Minerals.* **8**(7), 292.

Jago B.C., Gittins J. (1991) The role of fluorine in carbonatite magma evolution. *Nature.* **349**, 56-58.

Kaneda H., Takenouchi S., Shoji T. (1986) Stability of pentlandite in the Fe-Ni-Co-S system. *Mineral. Deposita.* **21**, 169-180.

Lee W.H., Wyllie P.J. (1998) Processes of crustal carbonatite formation by liquid immiscibility and differentiation, elucidated by model systems. *J. Petrol.* **39**(11–12), 2005-2013.

Lusk J., Bray D.M. (2002) Phase relations and the electrochemical determination of sulfur fugacity for selected reactions in the Cu–Fe–S and Fe–S systems at 1 bar and temperatures between 185 and 460 C. *Chem. Geol.* **192**, 227-248.

Mitchell R.H., Kjasgaard B.A. (2010) Differentiation and low-temperature crystallization of natrocarbonatite. *J. Petrol.* **52**(7–8), 1265-1280.

Naldrett A.J. (2004) *Magmatic sulfide deposits. Geology, geochemistry and exploration.* Berlin: Springer-Verlag, 724 p.

Petrov S.V., Martynova A.A., Shelukhina Y.S. (2018) Noble metal minerals in carbonatites of Kovdor massif. *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits.* M.: GEOKHI RAS, 237-239.

Rudashevsky N.S., Kretser Yu.L., Rudashevsky V.N., Sukharzhevskaya E.A. (2004) A review and comparison of PGE, noble metal and sulphide mineralization in phoscorites and carbonatites from Kovdor and Phalaborwa. In *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. The Key Example of the Kola Alkaline Province.* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society, 375-406.

Sack R.O., Ebel D.S. (2006) Thermochemistry of sulfide mineral solutions. *Rev. Miner. Geochem.* **61**, 265-364.

Sokolov S.V. (2014) The formation conditions of labuntsovite group minerals in the Kovdor massif, Kola Peninsula. *Geology of Ore Deposits.* **56**(8), 671-674.

Sorokhtina N.V., Petrov S.V., Martynova A.A., Kononkova N.N., Antonov A.V. (2019) *Parent sources of noble metal mineralization of the Kovdor alkaline-ultramafic massif (Kola Peninsula). Mineral diversity research and preservation.* Sofia: Earth and Man National Museum, 47-48.

Sorokhtina N.V., Petrov S.V., Martynova A.A., Kononkova N.N., Antonov A.V., Zaitsev V.A. (2020) *Genesis of noble metal mineralization of the Kovdor alkaline-ultramafic massif (Kola Peninsula). Mineral diversity research and preservation.* Sofia: Earth and Man National Museum, 116-124.

Sugaki A. (1965) Studies on the join Cu_5FeS_4-$CuFeS_{2-x}$ as geothermometer. *Journal of Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* **53**, 1-17.

Tarkian M., Stribrny B. (1999) Platinum-group elements in porphyry copper deposits: a reconnaissance study. *Mineral. Petrol.* **65**, 161-183.

Tomkute V., Solheim A., Sakirzanovas S., Oye B., Olsent E. (2014) Phase equilibria evaluation for CO_2 capture: CaO–CaF_2–NaF, $CaCO_3$–NaF–CaF_2, and Na_2CO_3–CaF_2–NaF. *J. Chem. Eng. Data.* **59**, 1257-1263.

Treiman A.H. Essene E.J. (1984) A periclase-dolomite-calcite carbonatite from the Oka complex, Quebec, and its calculated volatile composition. *Contrib Mineral Petrol.* **85**, 149-157.

Tsujimura T., Kitakaze A. (2004) New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800°C; constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid. *N. Jb. Miner. Mh.* (10), 433-444.

The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements. (2002) (Ed. Cabri L.J.). Canada: Marc Veilleux Imprimeur Inc, 862 p.

Veksler I., Nielsen T., Sokolov S., (1998). Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: implications for carbonatite genesis. *J. Petrol.* **39**, 2015-2031.

Verwoerd W.J. (1986) Mineral deposits associated with carbonatites and alkaline rocks. *Mineral Deposits of Southern Africa.* (Eds. Anhaeusser C.R., Maske S.). Johannesburg: *Geol. Soc. S. Afr.* **2**, 2173-2191.

Wu F.-Y., Yang Y.-H., Li Q.-L., Mitchell R.H., Dawson J.B., Brandl G., Yuhara M. (2011) In situ determination of U–Pb ages and Sr–Nd–Hf isotopic constraints on the petrogenesis of the Phalaborwa carbonatite complex, South Africa. *Lithos.* **127**, 309-322.

Wyllie P.J. (1967) Phase equilibria in system CaO–CO_2–H_2O and related systems, with implications for crystal growth of calcite and apatite. *J. Am. Ceram. Soc.* **50**(1), 43-46.

Yund R.A., Kullerud G. (1966) Thermal stability of assemblages in the Cu–Fe–S system. *J. Petrol.* **7**(3), 454-488.

Zhan J.H., Xie Y., Yang X.G., Zhang W.X., Qian Y.T. (1999) Hydrazine-assisted low-temperature hydrothermal preparation of nanocrystalline jaipurite. *J. Solid State Chem.* **146**, 36-38.

ГЕОХИМИЯ, 2021, том 66, № 5, с. 425–435

ИНФИЛЬТРАЦИЯ ИНТЕРКУМУЛУСНОГО РАСПЛАВА КАК МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА СУЛЬФИДНОГО ВЕЩЕСТВА (НА ПРИМЕРЕ МАЛОСУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ БУРАКОВСКО-АГАНОЗЕРСКОГО ПЛУТОНА)

© 2021 г. Г. С. Николаев*

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

**e-mail: gsnikolaev@rambler.ru*

Поступила в редакцию 10.03.2020 г.
После доработки 10.07.2020 г.
Принята к публикации 22.10.2020 г.

Предложен механизм переноса сульфидного вещества, связанный растворением и последующим переотложением под воздействием восходящего потока инфильтрующегося интеркумулусного расплава при компакции кумулатов стратиформных плутонов. Проявления этого процесса установлены в Бураковско-Аганозёрском интрузиве. На основе анализа данных по содержанию меди в породах плутона (более 10000 проб из 160 скважин) установлено два типа распределения малосульфидной минерализации. Разрезы первого типа характеризуются минерализацией всей мощности нижней пачки двупироксеновых кумулатов и практически отсутствием сульфидов в вышележащих толщах. Второй тип – медная минерализация приурочена к верхней части нижней пачки двупироксеновых кумулатов, а выше по разрезу среди пород зоны двупироксен-плагиоклазовых кумулатов наблюдаются интенсивно минерализованные интервалы. Проведен физико-химический анализ в рамках теории кислотно-оснóвного взаимодействия Коржинского и численное моделирование влияния петрогенных компонентов расплава на растворимость сульфидной фазы. Показана важная роль кальция и магния в процессе ликвации/растворения сульфидов. Предложена модель формирования малосульфидной минерализации плутона: появление на ликвидусе клинопироксена привело к сульфидной ликвации и формированию разрезов первого типа; процессы инфильтрации интеркумулусного расплава при компакции кумулятивных толщ привели к растворению и переносу на сотни метров вверх сульфидного вещества, с формированием разрезов второго типа.

Ключевые слова: стратиформный интрузив, малосульфидная минерализация, распределение меди, магматический метасоматоз, фильтр-прессинг, компакция кумулатов, ликвация, кислотно-основное взаимодействие, COMAGMAT

DOI: 10.31857/S0016752521050058

ВВЕДЕНИЕ

Существующие модели образования и миграции сульфидной жидкости в стратиформных расслоенных интрузивах можно разделить на три группы. Первая, ортомагматическая, объединяет гипотезы, которые отводят определяющую роль собственно магматическим процессам: внедрению (Maier et al., 2001; Спиридонов, 2010), отделению сульфидной фазы от силикатного расплава и кумулятивному оседанию (Naldrett, 2004) с последующим просачиванием вниз под действием гравитации (Спиридонов, 2010; Barnes et al., 2017). Вторая группа, флюидно-пневматолитовая, связывает образование сульфидной минерализации с гораздо более поздними этапами становления магматических систем, отдавая предпочтение процессам выноса сульфидного вещества вверх поднимающейся флюидной или газовой фазой (Boudreau, 2019; Mungall et al., 2015). Несколько особняком в этом ряду находятся модели образования сульфидов в результате сульфуризации магм (Альмухамедов, Медведев, 1977; Маракушев и др., 2003).

Однако за рамками рассмотрения остается посткумулусный этап становления расслоенных интрузивов, связанный с процессами компакции уже первично стратифицированных толщ магматических кумулятов и сопутствующим ей фильтр-прессингом интеркумулусного расплава. Восходящая инфильтрация этого подвижного и химически активного агента приводит к его последовательному переуравновешиванию с варьирующей по разрезу вмещающей средой. При этом изменяются составы как расплава, так и протоли-

та. Этот процесс, получивший название “магматический метасоматоз” (Irvine, 1980), может обладать большим транспортным потенциалом. Его рудоконтролирующая роль остается явно недооцененной, а геохимические последствия слабо изученными. Аргументы в пользу определяющей роли инфильтрации интеркумулусного расплава в формировании хромититов были продемонстрированы на примере Бушвельдского комплекса (Николаев и др., 2019, 2020). В данной публикации механизм растворения, переноса и последующего переотложения хромита на геохимическом барьере при инфильтрации интеркумулятивного расплава в процессе компакции кумулатов распространен на сульфидное вещество. На его основе предложена модель образования малосульфидной минерализации Бураковско-Аганозёрского интрузива. Эта работа является расширенным вариантом того, что было опубликовано в виде тезисов (Николаев, 2020a, 2020b).

СТРОЕНИЕ БУРАКОВСКО-АГАНОЗЕРСКОГО ПЛУТОНА

Раннепротерозойский Бураковско-Аганозерский массив – крупнейший стратиформный плутонический комплекс Евразии. Он расположен в Восточном Прионежье, в пределах Водлозерского блока мезоархейской Карельской гранит-зеленокаменной области. В 1970–1990-х гг. Северо-Западным геофизическим трестом и Карельской геологической экспедицией в пределах плутона проводились интенсивные поисково-разведочные геолого-геофизические работы, сопровождавшиеся колонковым бурением. В результате этих работ был получен основной фактический материал, лежащий в основе современных представлений о строении и рудоносности массива. В числе прочего, в его пределах установлена малосульфидная минерализация и комплекс рассматривается как потенциально платиноносный.

Тектоническими разломами интрузив разбит на три крупных блока с разным уровнем эрозионного среза: северо-восточный Аганозёрский, центральный Шалозёрский и юго-западный Бураковский. Массив отчетливо делится на две части: воронкообразную Аганозерскую и корытообразную Бураковско-Шалозерскую.

В обобщенном разрезе расслоенной серии выделены четыре зоны (снизу вверх): оливиновых, двупироксеновых, двупироксен-плагиоклазовых и титаномагнетит-двупироксен-плагиоклазовых кумулатов (Николаев, Хворов, 2003). Малосульфидная минерализация массива приурочена к породам зон двупироксеновых и двупироксен-плагиоклазовых кумулатов.

Детальная стратификация разрезов скважин и реконструкция структуры геохимического поля Бураковско-Аганозёрского интрузива проведена (Николаев, Хворов, 2003) с использованием информации по содержаниям Ti, Ga, Ni, V, Co, Sc в 10 000 проб из 160 скважин, проанализированных полуколичественным спектральным методом. Этот массив геохимических данных был предоставлен Карельской геологической экспедицией (2000 г.).

При современном уровне эрозионного среза Аганозёрский блок практически целиком сложен оливиновыми кумулатами. Пироксениты и габброиды составляют чуть более 1% объема и расположены в его центральной части, образуя вытянутое в субмеридиональном направлении мульдообразное тело (рис. 1). Оно формирует собственную замкнутую структуру, которая хорошо проявлена на профильных разрезах. Двупироксеновые кумулаты Бураковско-Шалозерской части массива были вскрыты немногочисленными скважинами на В и ЮВ окраинах Шалозерского блока. В обеих частях массива зона двупироксеновых кумулатов содержит мощный прослой перидотитов, который интерпретируется как результат дополнительного внедрения порции менее фракционированной магмы. Кроме того, в пределах Аганозёрского блока разрез зоны включает пачку лейкогаббро-идов и анортозитов, которая на рис. 2 показана как пачка с преобладанием двупироксен-плагиоклазовых кумулатов.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПЛУТОНА

Пространственное распределение сульфидной фазы в породах массива может быть охарактеризовано валовым распределением меди, которая практически не входит в состав силикатных минералов. В исследовании использованы данные по содержаниям Cu из вышеупомянутого массива полуколичественных анализов Карельской геологической экспедиции. Минимально определяемое количество меди равно 2.5 ppm. Шаг опробования керна составлял 3–4 м, что компенсировало относительно низкую точность анализа и позволило выявить детальную структуру распределения Cu по частным разрезам, вскрытых скважинами.

В породах массива установлено два типа распределения Cu (рис. 2). Представительный разрез первого типа вскрыт скв. 200 (158 проб): значительные содержания меди приурочены ко всей толще нижней пачки зоны двупироксеновых кумулатов, а выше по разрезу они практически отсутствуют. Второй тип разреза наблюдается в керне скв. 68 (246 проб): медная минерализация приурочена к верхней части нижней пачки зоны двупироксеновых кумулатов, а выше среди пород зоны двупироксен-плагиоклазовых кумулатов

Рис. 1. Геологическое строение Аганозёрского (*I*) и Шалозёрского (*II*) блоков Бураковско-Аганозёрского расслоенного плутона (Николаев, Хворов, 2003) и схема расположения скважин; на врезке вверху – центральная часть Аганозёрского блока. Условные обозначения. *1–5* – породы плутона: *1* – краевая группа пород; *2–5* – зоны расслоенной серии: *2* – оливиновых кумулатов; *3* – двупироксеновых кумулатов; *4* – двупироксен-плагиоклазовых кумулатов; *5* – титаномагнетит-двупироксен-плагиоклазовых кумулатов; *6–7* – дайковые комплексы: *6* – Коплозёрско-Авдеевский ультраосновных-основных пород; *7* – Пудожгорский габброидный; *8* – вмещающие породы архея – протерозоя; *9* – разрывные нарушения; *10* – скважины и их номера: ромбы – скважины, вскрывшие породы нижней пачки зоны двупироксеновых кумулатов с геохимической структурой медной минерализации первого типа; квадраты – скважины, вскрывшие нижнюю пачку с геохимической структурой второго типа; незалитые кружки – скважины, вскрывшие только породы двупироксен-плагиоклазовых кумулатов с медной минерализацией второго типа; залитые кружки – прочие скважины.

наблюдаются пики, кратно превосходящие содержания Cu, наблюдающиеся в двупироксеновых кумулатах.

Важно отметить, что скв. 68 пройдена вблизи осевой части габброидного мульдообразного тела, где разрезы характеризуются максимальными мощностями. Скв. 200 вскрыла породы западного крыла мульдообразной структуры, для которой характерны разрезы сокращенной мощности. Это наглядно демонстрирует рис. 2, где мощность разреза зоны двупироксеновых кумулатов скв. 200 практически вдвое меньше аналогичного интервала скв. 68. Распространив эту пропорцию на зону двупироксен-плагиоклазовых кумулатов, ин-

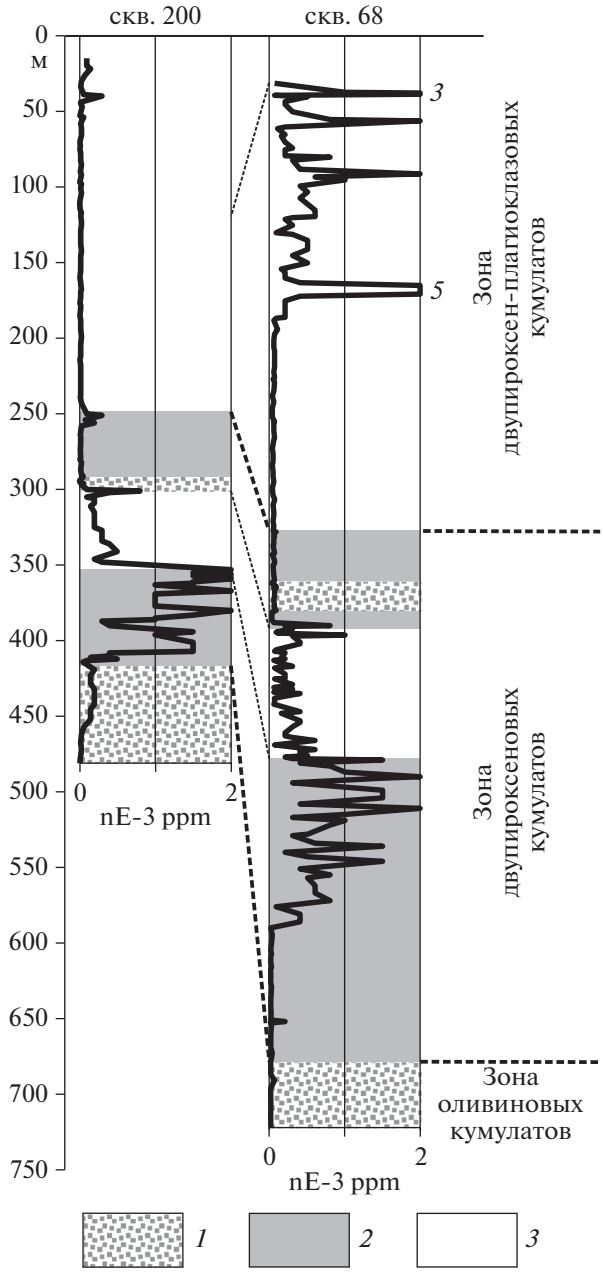

Рис. 2. Вариации содержаний меди в породах центральной части Аганозёрского блока. Значения пиков, выходящих за пределы графика, обозначены цифрами. Пунктирными линиями сопоставлены соответствующие интервалы разреза. Условные обозначения: *1* – участки с преобладанием оливиновых кумулатов, *2* – участки с преобладанием двупироксеновых кумулатов, *3* – участки с преобладанием двупироксен-плагиоклазовых кумулатов.

тервалу 31–665 м скважины 68 соответствует интервал 119–419 м в скв. 200. Рассчитанные для этих интервалов средневзвешенные содержания меди $\left(\frac{\sum \Delta h_i C_i^{Cu}}{\sum \Delta h_i}\right)$ составляют 328 и 325 ppm для скважин 68 (233 пробы) и 200 (108 проб) соответственно. Различия полученных оценок не превосходят 1 отн. %, т.е. удельное содержание меди в обоих разрезах практически идентично. Это позволяет утверждать, что дополнительный привнос меди отсутствовал, а различия в распределении минерализации определялись ее перераспределением.

Кроме того, наблюдается определенная закономерность в распространении разрезов двух установленных типов по площади массива (рис. 1). Разрезы первого типа вскрыты скважинами на В и ЮВ окраине Бураковско-Шалозерской части массива и на западном крыле габброидного тела Аганозерского блока. Разрезы второго типа наблюдаются в скважинах, пройденных в породах, приуроченных к тальвегу поверхности подошвы мульдообразной структуры и ее восточного более пологого крыла.

Предыдущая попытка, преследующая цель реконструировать особенности распределения сульфидной минерализации интрузива, используя тот же массив аналитических данных, была предпринята В.С. Семеновым с соавторами (Семенов и др., 2004). В ее основу был положен метод главных компонент факторного анализа. Используемый этими исследователями “сульфидный” фактор $Cu_{63}Ni_{16}/Ti_{19}V_{18}Mn_{10}$ объединяет в себе сульфидные медь и никель, никель, содержащийся в оливине, некогерентные на данной стадии кристаллизации массива марганец, титан и ванадий. Использование такого показателя, характеризующегося низкой контрастностью, привело к неоправданному расширению сульфидоносных интервалов, что не позволило соотнести их с породами нижней пачки зоны двупироксеновых кумулатов.

ВЛИЯНИЕ ВАРИАЦИЙ ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВА НА РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДНОЙ ФАЗЫ

Анализ влияния композиционных факторов на насыщение расплава сульфидной фазой необходим для выявления процессов, которые через изменение состава интеркумулусного расплава контролируют ликвацию (и тем самым отложение/переотложение) и растворение (перенос) сульфидного вещества.

Под растворимостью сульфидной фазы в данной статье подразумевается концентрация серы в силикатном расплаве (SCSS – Sulfur Concentration at Sulfide Saturation), который находится в равновесии с ликвирующим сульфидным пирротиноподобным расплавом, т.е. максимальная концентрация сульфида в расплаве при определенных T–P–f_{O_2} условиях. В силу достаточно восстановительных условий характерных для становления стратиформных мафит-ультрамафито-

вых плутонов существованием других форм серы можно пренебречь.

С формально термодинамической точки зрения причиной ликвационного расщепления расплава является положительное отклонение от идеальности его мольного $\bar{G}$ потенциала (Жариков, 2005), который может быть выражен уравнением:

$$\bar{G} = \bar{G}^0 + \bar{G}^{MIX} + \bar{G}^{EX} =$$
$$= \sum_i \mu_i^0 X_i + RT\sum_i X_i \ln X_i + RT\sum_i X_i \ln \gamma_i,$$

где $\bar{G}^0 = \sum_i \mu_i^0 X_i$ – свободная энергия механической смеси чистых компонентов расплава, $\bar{G}^{\mathrm{MIX}} = RT\sum_i X_i \ln X_i$ – свободная энергия смешения идеального раствора, $\bar{G}^{EX} = RT\sum_i X_i \ln \gamma_i$ – избыточная свободная энергия, учитывающая взаимодействия компонентов расплава и определяющая его отклонение от идеальности. В большинстве случаев значения коэффициентов активности компонентов γ_i меньше единицы, поэтому добавка $\bar{G}^{EX}$ к величине мольного потенциала будет его уменьшать. В случае существования в композиционном континууме некоторой локальной области, характеризующейся даже незначительно более высокими значениями коэффициента активности γ_i хотя бы одного из компонентов, функция $\bar{G}^{EX}$ в этой области будет характеризоваться локальным положительным экстремумом. Это повлечет возникновение соответствующего экстремума у суммарной функции $\bar{G}$, который и будет определять энергетическую предпочтительность ликвации в этой области составов.

Таким образом, при постоянстве валового состава системы уменьшение коэффициента активности иона S^{2-} будет приводить к увеличению растворимости сульфидного вещества в расплаве и подавлению ликвации, а его повышение будет способствовать понижению растворимости, и по достижению им некоторого значения – появлению сульфидной ликвации.

Со времени экспериментальной работы Д. Хотона, П. Рёдера и Б. Скиннера (Haughton et al., 1974) в петрологии общепризнано (Baker, Moretti, 2011; Ariskin et al., 2013), что главным композиционным фактором, влияющим на растворимость сульфида, является концентрация железа в расплаве. Д. Хотон с соавторами также указывали, что кремнезем и глинозем демонстрируют отрицательные корреляции с SCSS. В то же время они утверждали, что CaO, MgO, Na_2O и K_2O показывают слишком слабые, чтобы быть определяющими, корреляции с растворимостью серы: первая пара характеризуются слабо положительными, а последняя – слабо отрицательными коэффициентами. TiO_2 по этим данным демонстрирует сильную положительную корреляцию, почти совпадающую с FeO по своему влиянию.

Поскольку крупные расслоенные плутоны имеют долгую термическую историю смены ряда стадий (кумулятивной, посткумулятивной, флюидно-метасоматической), наблюдаемая в природе картина – результат сложного наложения ряда сингенетических и эпигенетических процессов, которые могут искажать, а, в пределе, полностью стирать результаты предыдущих стадий. Поэтому, для правильного планирования численного эксперимента полезно провести качественный физико-химический анализ экспериментальной и теоретической информации на соответствие фундаментальному принципу кислотно-оснóвного взаимодействия (Коржинский, 1959).

Анализ в рамках принципа кислотно-основного взаимодействия

К описанию кислотно-оснóвного взаимодействия в силикатных расплавах существует два подхода. Первый классический, предложенный Д.С. Коржинским, исходит из существенно кислородной основы силикатных расплавов и определяет кислотно-основные свойства компонентов характером и энергией связи с кислородом, а показателем основных свойств расплавов является химическая активность отрицательно заряженного иона кислорода. Альтернативный подход был предложен А.А. Маракушевым, который распространил на магмы формалистику описания кислотно-основного взаимодействия в водных растворах, резонно полагая, что во всех природных расплавах содержится вода. При всей условности и грубости первого приближения этот подход позволяет эффективно оценить взаимное влияние компонентов.

В качестве показателя основности компонента вслед за А.А. Маракушевым (Маракушев, 1979) принят показатель сродства к протону, т.е. свободная энергия реакции гидратации компонента ΔG_T° в расчете на один протон. Общий вид этих реакций может быть представлен выражением:

$$n/2m\ \mathrm{M}^{(2m/n)+} + 1/2\mathrm{H_2O} = 1/2m\ \mathrm{M}_n\mathrm{O}_m + \mathrm{H}^+.$$

В основе характеристики кислотности бескислородных соединений лежит реакция типа:

$$1/2\mathrm{H_2S} + \mathrm{OH}^- = \mathrm{H_2O} + 1/2\mathrm{S}^{2-}.$$

Для расчетов основности привлекались стандартные термодинамические справочные данные (Наумов и др., 1971). Отсутствующие данные по величинам свободной энергии образования высокозаряженных простых катионов в водных растворах (Si^{4+}, Ti^{4+}, P^{5+}) были получены путем экстраполяции данных по гидратным ионам $\mathrm{M(OH)}_m^{n\pm}$ (Маракушев, 1979), что резко снижает их надежность. Для линейной экстраполяции величины ΔG_T° в

Таблица 1. Свободные энергии $\left(\Delta G_T^\circ\right)$ и энтальпии $\left(\Delta H_{298}^\circ\right)$ реакций гидратации, характеризующие кислотно-основные свойства компонентов

Реакция	ΔH_T°, ккал/моль	ΔG_T°, ккал/моль				
		298 K	600 K	900 K	1200 K	1500 K
$\frac{1}{4}\,Si^{4+} + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{4}\,SiO_2 + H^+$	–3.360	–2.277	–1.2	–0.1	1.0	2.1
$\frac{1}{4}\,Ti^{4+} + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{4}\,TiO_2 + H^+$	–3.192	–2.097	–1.0	0.1	1.2	2.3
$\frac{1}{3}\,Al^{3+} + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{6}\,Al_2O_3 + H^+$	4.365	3.325	2.3	1.2	0.2	–0.9
$\frac{1}{2}\,Fe^{2+} + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{2}\,FeO + H^+$	6.798	6.697	6.6	6.5	6.4	6.3
$\frac{1}{3}\,Fe^{3+} + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{6}\,Fe_2O_3 + H^+$	0.058	–0.881	–1.8	–2.8	–3.7	–4.7
$\frac{1}{2}\,Mn^{2+} + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{2}\,MnO + H^+$	9.183	11.558	14.0	16.4	18.7	21.1
$\frac{1}{2}\,Mg^{2+} + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{2}\,MgO + H^+$	12.178	13.679	15.2	16.7	18.2	19.7
$\frac{1}{2}\,Ca^{2+} + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{2}\,CaO + H^+$	17.853	21.192	24.6	27.9	31.3	34.7
$Na^+ + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{2}\,Na_2O + H^+$	36.667	44.909	53.3	61.6	69.9	78.1
$K^+ + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{2}\,K_2O + H^+$	45.801	56.388	67.1	77.8	88.4	99.1
$\frac{1}{5}\,P^{5+} + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = {}^1/_{10}\,P_2O_5 + H^+$	–4.260	–4.537	–4.8	–5.1	–5.4	–5.7
$\frac{1}{3}\,Cr^{3+} + \frac{1}{2}\,H_2O^{gas} = \frac{1}{6}\,Cr_2O_3 + H^+$	0.315	1.364	2.4	3.5	4.5	5.6
$\frac{1}{2}\,H_2S + OH^- = \frac{1}{2}\,S^{2-} + H_2O^{gas}$	3.589	–2.780	–9.2	–15.6	–22.1	–28.5

область высоких температур использовалось уравнение (Маракушев, 1978):

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = \\ = \Delta G_{298}^\circ\left(\frac{T}{298}\right) + \Delta H_{298}^\circ\left(1 - \frac{T}{298}\right),$$

которое постулирует постоянство энтальпии реакции $\left(\Delta H_{298}^\circ\right)$ и равенство нулю приращения теплоемкости ($\Delta C_P = 0$). Результаты расчета приведены в табл. 1 и на рис. 3. Полученные величины образуют единую шкалу кислотности-осно́вности для заданной температуры, в которой за ноль принята ΔG_T° формальной реакции гидратации протона:

$$H^+ + 1/2H_2O = 1/2H_2O + H^+.$$

С повышением температуры у реакций по-разному меняется энергетический эффект и, соответственно, поведение компонентов. Для основных компонентов характерно усиление сродства к протону, и тем большее, чем более основным является компонент. На ΔG_T° амфотерных компонентов температура оказывает слабое влияние. Кислотные компоненты при повышении температуры обнаруживают уменьшение этого показателя, что должно усиливать их кислотные свойства. Увеличение с ростом температуры основности кислотного кремния может быть результатом как ненадежности исходных термодинамических данных, так и грубости линейной температурной экстраполяции.

Проведенные сугубо приблизительные расчеты позволяют выстроить компоненты расплава в ряд по степени увеличения основных свойств при температуре 1200°C: $H_2S \to P_2O_5 \to Fe_2O_3 \to Al_2O_3 \to SiO_2 \to TiO_2 \to Cr_2O_3 \to FeO \to MgO \to MnO \to CaO \to Na_2O \to K_2O$. В этом ряду сера является наиболее кислотным компонентом, поэтому согласно принципу кислотно-осно́вного взаимодействия увеличение концентрации любого из рассмотренных компонентов должно приводить к уменьшению ее активности. За исключением оксидов натрия и калия, общие содержания и вариации которых в расплавах нормальной щелочности незначительны, наиболее осно́вными среди главных породообразующих оксидов являются CaO, MgO и FeO. Увеличение их содержаний в расплаве должно вносить максимальный вклад в понижение активности S^{2-} и тем способствовать увеличению растворимости сульфида.

Численное моделирование растворимости сульфидной фазы

Расчет влияния вариаций петрогенных компонентов на растворимость сульфида в силикатных расплавах базальтовой системы проводилось с помощью программы COMAGMAT-5 (Ariskin et al.,

2018). На данном этапе важно выявить только самые общие зависимости, поэтому сульфидный расплав моделировался как FeS. Эффекты, связанные с присутствием в системе никеля и меди, не учитывались из предположения, что такое упрощение приведет лишь к систематическим сдвигам абсолютных значений модельных результатов, и принципиально не изменит общей картины явления.

Петрогенные компоненты расплава могут быть выражены как в виде оксидов, так и в виде миналов главных породообразующих минералов. Первый вариант удобен в случае выявления общих закономерностей влияния компонентов на SCSS при верификации модели, а также при исследованиях различий растворимости серы для расплавов разной формационной принадлежности. Второй – более целесообразен для моделирования изменений SCSS в результате эволюции единой магмы в процессе кристаллизации, и в случае ее контаминации вмещающей средой (породы рамы, кристаллические каши застывающих интрузивов), в большинстве случаев состоящей из силикатных породообразующих минералов. При моделировании использовались оба варианта представления компонентов. В первом случае исследовалось влияние окислов, чьи концентрации непосредственно включены в уравнение растворимости FeS (Ariskin et al., 2013): SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O. Во втором – моделировались вариации компонентов в виде миналов: форстеритового (*fo* = $2MgO \cdot SiO_2$), фаялитового (*fa* = $2FeO \cdot SiO_2$), энстатитового (*en* = $2MgO \cdot 2SiO_2$), ферросилитового (*fs* = $2FeO \cdot 2SiO_2$), диопсидового (*di* = $MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$), анортитового (*an* = $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и альбитового (*ab* = $0.5Na_2O \cdot 0.5Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$).

Выбор базовых расплавов для моделирования остановился на составах SHL и SHL*, которые приведены в табл. 2. Они принадлежат к формации кремнеземистых высокомагнезиальных базальтов (SHMB), характерной для палеопротерозоя (Sun et al., 1989). SHL представляет модельный состав родоначального расплава Бураковско-Аганозёрского плутона. Он был реконструирован методом геохимической термометрии на основе данных по породам краевой группы Шалозёрского блока (Николаев, Арискин, 2005). Ликвидусная температура этого базальтового расплава при 1 атм. составляет 1285°C, а его ликвидусная фаза – оливин Fo_{87}. Состав SHL* был численно получен из SHL путем модельной кристаллизации на 10 мол. % при 1 атм. до температуры 1197°C и равновесия с составом оливина Fo_{83}, что практически вывело расплав на *Ol-Opx* котектику.

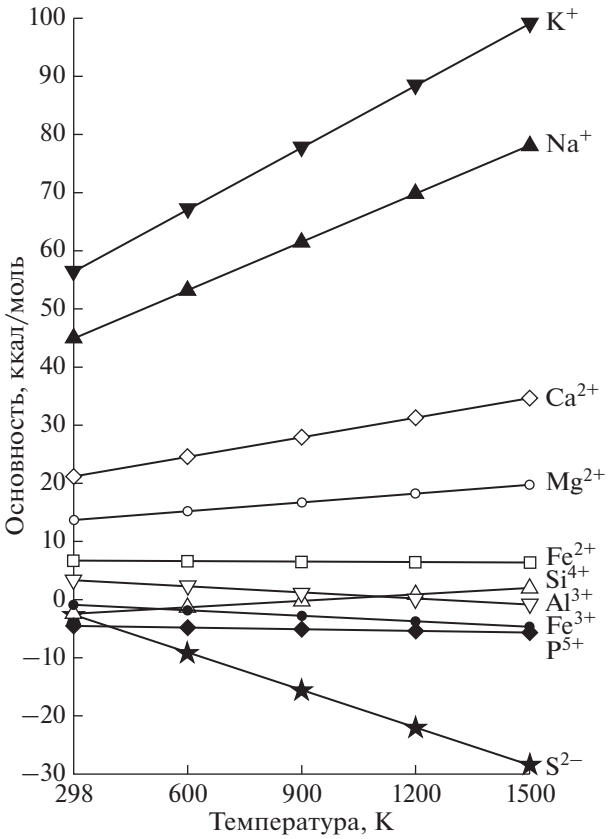

Рис. 3. Вариации показателя сродства к протону петрогенных компонентов в зависимости от температуры.

Условия моделирования. Модельные расчеты проводились для сухих условий, давления 1 атм. и окислительно-восстановительного потенциала, соответствующему буферу QFM. Влияние вариаций петрогенных компонентов моделировалось путем последовательного добавления или вычитания рассматриваемого компонента к составу базового расплава. Для сопоставимости оценок влияния компонентов добавлялись и вычитались их эквимолярные количества. Для большинства компонентов исследуемый интервал составлял от

Таблица 2. Составы расплава, используемые в модельных расчетах (мас. %)

Состав	$T^{ликв}$, °C	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
SHL	1285	54.28	0.77	12.11	9.74	0.16	11.27	9.50	1.67	0.50	0.05
SHL*	1197	55.65	0.85	13.30	9.13	0.15	7.97	10.40	1.83	0.55	0.05

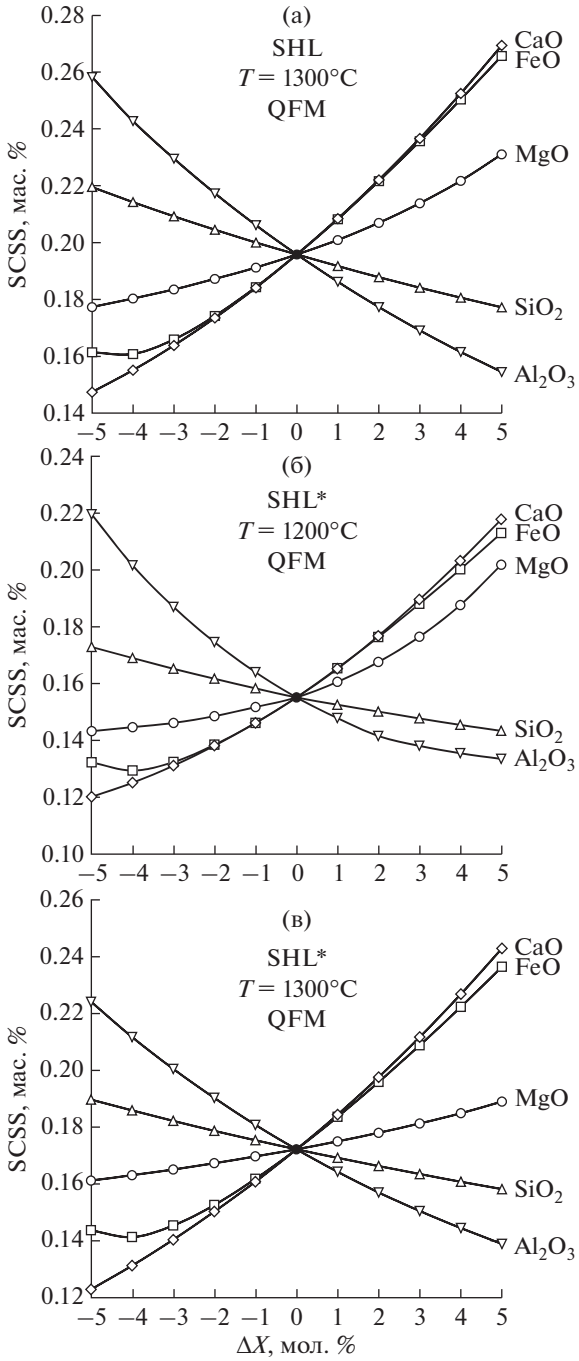

Рис. 4. Модельная зависимость растворимости сульфида в расплаве (SCSS) от вариаций в нем петрогенных окислов. Расчеты проведены для давления 1 атм. и условий буфера QFM для базового расплава: (а) – SHL при 1300°C; (б) – SHL* при 1200°C; (в) – SHL* при 1300°C.

–5 до +5 мол. % с шагом в 1 мол. %, и только для натрия, калия и титана шаг составлял 0.1 мол. % на интервале от –0.5 до +0.5 мол. % в силу их малых содержаний и незначительных вариаций в ультрамафит-мафитовых породах нормальной щелочности.

Для того, чтобы исключить влияние температурного фактора на результаты расчетов, они проводились для каждого состава при постоянной температуре несколько выше ликвидуса: для SHL – 1300°C, для SHL* – 1200°C. Кроме того, для корректного сопоставления растворимости сульфида в расплавах SHL и SHL* была рассчитана мало реализуемая в природе гипотетическая ситуация перегретого расплава SHL* при 1300°C.

Результаты расчетов представлены на графиках зависимости концентрации серы в силикатном расплаве (SCSS) в зависимости от вариаций петрогенного компонента расплава, выраженного в виде разницы между текущей концентрацией и концентрацией в базовом расплаве (рис. 4 и 5). В силу своей химической близости, все модельные составы обнаруживают сходные тенденции.

Влияние компонентов, представленных в виде окислов, демонстрируют диаграммы приведенные на рис 4. Увеличение концентраций CaO, FeO и MgO способствуют росту растворимости сульфида в расплаве, в то время как SiO_2 и Al_2O_3 демонстрируют обратный эффект. Установленные зависимости характеризуются нелинейными графиками. В рассматриваемом интервале почти все они монотонны. Исключение составляет железо, на графике которого наблюдается экстремум, соответствующий его содержанию в 5–5.5 мас. %. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными калибровочной выборки модели (Ariskin et al., 2013). Натрий, калий и титан в пределах исследованного интервала оказывают очень слабое отрицательное влияние на SCSS (в пределах 10^{-3}–10^{-4} долей процента), и не показаны на графиках. Например, для состава SHL* добавление и вычитание 0.5 мол. % компонента приводит к следующим вариациям SCSS: для Na_2O значения составляют 0.1557 и 0.1578 мас. %; для K_2O – 0.1552 и 0.1576; для TiO_2 – 0.1557 и 0.1560. Анализ рис. 4 показывает, что главным композиционным фактором, влияющим на увеличение растворимости серы в расплаве, является CaO, который по степени воздействия незначительно превосходит эквивалентные количества FeO.

Состав SHL* отличается от SHL значительным (3.3 мас. %) уменьшением концентрации окиси магния, небольшим (0.6 мас. %) снижением содержания оксида железа, но возросшими в пределах 1–1.5 мас. % концентрациями окислов кальция, алюминия и кремния. Сравнение диаграмм рис. 4а и 4в ожидаемо показывает сильное относительное понижение влияния магния и незначительное железа в соответствии с изменением пропорций химических компонентов. Сравнение диаграмм на рис. 4б и 4в показывает воздействие температуры на способность компонентов изменять растворимость сульфида в расплаве. Отчетливо видно, что при понижении температуры

происходит относительное увеличение влияния магния и уменьшение влияния алюминия.

Влияние компонентов, представленных в форме миналов, демонстрируют диаграммы на рис. 5. В целом графики выглядят более линейно, по сравнению с приведенными на рис. 4. Добавление в состав расплава любого из рассматриваемых миналов кроме *ab* вызывает повышение растворимости сульфида, вычитание их из состава расплава приводит к обратному эффекту. По мере увеличения степени своего влияния на SCSS миналы образуют ряд: *an* → *en* → *di* → *fo* → *fs* → *fa*. Увеличение содержания миналов темноцветных минералов в расплаве может происходить при его взаимодействии с вмещающей средой. Уменьшение – за счет кристаллизации соответствующей фазы при понижении температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Генетическая модель малосульфидной минерализации массива

Учитывая вышеизложенное, модель образования малосульфидной минерализации Бураковско-Аганозёрского плутона может быть представлена следующим образом. На кумулятивной стадии становления плутона появление в кристаллизационной последовательности авгита понижает концентрацию CaO в расплаве, что приводит к ликвации сульфидной фазы. В результате образуется распределение сульфидов, характерное для разрезов первого типа.

На посткумулусной стадии в результате фильтр-прессинга толщ магматических кумулятов восходящий поток инфильтрующегося интеркумулусного расплава формирует распределение сульфидов, характерное для разрезов второго типа. Поступающий из оливиновых кумулатов более магнезиальный (и, возможно, более горячий) расплав недосыщен относительно сульфидной фазы. Происходит растворение сульфидов. Контакт расплава с двупироксеновыми кумулатами приведёт к изменению в нем коэффициента активности кальция и увеличению содержания CaO. Это еще больше увеличит транспортные возможности расплава. Сброс растворенного сульфидного вещества в вышележащих толщах должен происходить на геохимических или термических барьерах, изменяющих состав расплава в пользу устойчивости ликвации. Судя по исследованным частным разрезам Аганозёрского блока, вскрытых скважинами, масштабы переноса сульфидного вещества могут составлять сотни метров вверх по разрезу расслоенной толщи (рис. 2).

Характерно, что именно в центральной части Аганозёрской мульдообразной структуры установлены породы с признаками аллохимического посткумулусного преобразования, которые не известны в породах Бураковско-Шалозерской части плутона. Такие породы логично связывать с рассматриваемыми инфильтрационными процессами, которые более вероятны в центральных частях плутона, имеющих более продолжительную термическую историю, чем на его периферии. Из наиболее ярких проявлений этого процесса следует упомянуть: а) установленное Е.В. Шарковым интенсивное замещение перидотитовых кумулатов клинопироксенитами с образованием пятнистых пород с реликтовыми участками перидотитов (Шарков и др., 1995; Sharkov et al., 1995); б) мономинеральные крупнозернистые (3–5 мм) клинопироксениты с характерными структурами с зубчатыми взаимными прорастаниями (Берковский и др., 2000); в) установленный в скв. 68, но не получивший интерпретации, 80-метровый интервал, характеризующийся увеличени-

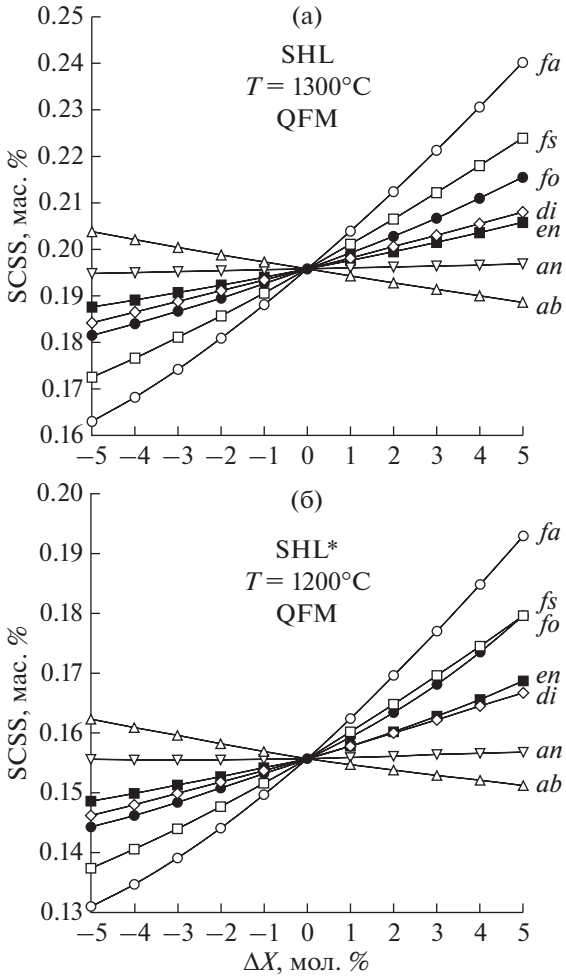

Рис. 5. Модельные изменения концентрации серы при насыщении сульфидом (SCSS) в зависимости от вариаций петрогенных компонентов расплава в виде миналов породообразующих минералов. Расчеты проведены для условий буфера QFM и 1 атм. В качестве базового использован расплав: (а) – SHL при 1300°C; (б) – SHL* при 1200°C.

ем кальциевости плагиоклаза вверх по разрезу (Берковский и др., 2000).

О роли железа, магния и кальция в процессе сульфидной ликвации

Анализ влияния компонентов расплава на SCSS как с позиций принципа кислотно-основного взаимодействия, так и последующее численное моделирование, показали, что вариации Fe, Mg и Ca в базальтовых расплавах оказывают сопоставимое воздействие. Общепринятая точка зрения о ведущей роли железа в обеспечении сульфидной емкости расплава (Baker, Moretti, 2011; Ariskin et al., 2013) основана на экспериментах с относительно железистыми системами MORB. Предлежащие модельные расчеты для систем SHMB показывают ведущую роль кальция, которая хорошо согласуется с природными наблюдениями. Кристаллизация оливина приводит к увеличению концентраций железа и кальция в расплаве, и, соответственно, ведет к росту их вклада в изменение величины SCSS и уменьшению относительного вклада магния. Логично предположить, что относительный вклад компонентов в изменение SCSS меняется в зависимости от состава системы. Для корректного обоснования этой гипотезы необходимы дальнейшие систематические модельные расчеты для разных составов базальтовой системы с последующим экспериментальным подтверждением.

Проведенное моделирование обнаруживает еще одно важное следствие. В рассматриваемой триаде осно́вных компонентов композиционными тригерами ликвации чаще всего могут служить Mg и Ca, так как концентрации этих компонентов в расплаве уменьшаются в ходе магматического процесса: Mg – в силу общего тренда магматической эволюции темноцветных минералов, а Ca – в результате массовой кристаллизации клинопироксена при его появлении на ликвидусе. Уменьшение содержания железа в расплаве может происходить только в случае массовой кристаллизации железосодержащих рудных фаз, что чаще всего происходит на поздних стадиях кристаллизации базальтовых систем.

О барьерах, вызывающих ликвационное осаждение растворенных сульфидов

Следуя этой же логике, геохимическими барьерами, при инфильтрации через которые, в расплаве будет понижаться растворимость сульфидов, должны быть прослои, обогащенные плагиоклазовой компонентой. Это подтверждается природными наблюдениями положения сульфидной минерализации в плагиоклазсодержащих породах (рис. 2). Но, по-видимому, эффективность подобных композиционных барьеров не велика, и главную роль будет играть температурный фактор. Так в пачке лейкогабброидов и анартозитов, которая непосредственно перекрывает сульфидоносную пачку двупироксеновых кумулатов, установлены невысокие концентрации меди и, соответственно, содержащих ее сульфидов. Тогда как значительная сульфидная минерализация появляется в разрезе 200 м выше подошвы зоны двупироксен-плагиоклазовых кумулатов.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый механизм переноса сульфидного вещества, связанный растворением и последующим переотложением под воздействием восходящего потока инфильтрующегося интеркумулусного расплава при компакции кумулатов стратиформных плутонов. 2. Проявление этого процесса – перераспределение вверх по разрезу малосульфидной минерализации установлено в породах Бураковско-Аганозёрского интрузива. Масштаб этого явления оценен в сотни метров. 3. Проведен физико-химический анализ влияния петрогенных компонентов расплава на растворимость сульфидной фазы в рамках теории кислотно-осно́вного взаимодействия Коржинского и численное моделирование SCSS в родоначальном и производном расплавах интрузива. Показана важная роль кальция и магния в процессе ликвации/растворения сульфидной фазы. 4. Сформулирована новая генетическая модель образования малосульфидной минерализации Бураковско-Аганозёрского плутона.

Автор благодарен О.И. Яковлеву (ГЕОХИ РАН) за обсуждение материалов, советы и поддержку.

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Альмухамедов А.И., Медведев А.Я. (1977) Сульфуризация – один из возможных механизмов формирования сульфидных медно-никелевых месторождений. *ДАН СССР*. **236**(4), 965-968.

Берковский А.Н., Семенов В.С., Корнеев С.И., Яковлева О.А., Беляцкий Б.В., Гриневич Н.Г. (2000) Строение Бураковско-Аганозёрского расслоенного комплекса, петрологические выводы. *Петрология*. **8**(6), 650-672.

Жариков В.А. (2005) Основы физической геохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та / Наука, 654 с.

Коржинский Д.С. (1959) Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. *ДАН СССР*. **128**(2), 383-386.

Маракушев А.А. (1978) Термодинамический расчет показателей основности химических элементов и простых окислов // *В кн. Очерки физико-химической петрологии, вып. VII, отв. ред.: Жариков В.А., Федькин В.В.*, М.: Наука, 41-82.

Маракушев А.А. (1979) Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты) // М.: Наука, 262 с.

Маракушев А.А., Панеях Н.А., Зотов И.А. (2003) Петрологическая модель формирования норильских медно-никелевых месторождений. *Петрология*. **11**(5), 524-544.

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

Николаев Г.С. (2020a) Инфильтрация интеркумулятивного расплава как возможный механизм переноса сульфидного вещества. *Двадцать первая международная конференция "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле" Москва, 21–23 сентября, Борок, 25 сентября 2020 г., Материалы конференции*. М.: ИГЕМ РАН, 187-190, ISBN978-5-88918-059-3.

Николаев Г.С. (2020b) Инфильтрация интеркумулятивного расплава как механизм переноса сульфидного вещества. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020)*, М.: ГЕОХИ РАН, 86-89, ISBN 978-5-905049-24-8.

Николаев Г.С., Арискин А.А. (2005) Бураковско-Аганозерский расслоенный массив Заонежья: II. Строение краевой группы и оценка состава родоначальной магмы методом геохимической термометрии. *Геохимия*. (7), 712-732.

Nikolaev G.S., Ariskin A.A. (2005) Burakovo–Aganozero Layered Massif in the Trans-Onega Area: II. Structure of the Marginal Series and the Estimation of the Parental Magma Composition by Geochemical Thermometry Techniques. *Geochem. Int*. **43**(7), 646-665.

Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2020) SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид–расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар: III. Влияние петрогенных компонентов расплава на растворимость хромшпинелида и возможный механизм образования хромититов. *Геохимия*. (1), 3-13.

Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S. (2020) SPINMELT-2.0: Simulation of Spinel–Melt Equilibrium in Basaltic Systems under Pressures up to 15 Kbar: III. The Effects of Major Components in the Melt on the Chrome-Spinel Stability and a Possible Solution of the Problem of Origin of Chromitites. *Geochem. Int.* **58**(1), 1-10.

Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2019) Численное моделирование влияния петрогенных компонентов на растворимость хромшпинелида в расплаве и возможный механизм образования хромититов. *ДАН*. **487**(1), 76-79.

Николаев Г.С., Хворов Д.М. (2003) Бураковско-Аганозёрский расслоенный массив Заонежья: I. Геохимическая структура расслоенной серии плутона. *Геохимия*. (8), 847-865.

Nikolaev G.S., Khvorov D.M. (2003) Burakovo–Aganozero Layered Massif of the Trans-Onega Region: 1. Geochemical Structure of the Layered Series. *Geochem. Int.* **41**(8), 770-786.

Семенов В.С., Корнеев С.И., Яковлева О.А., Семенов С.В., Кольцов А.Б., Гриневич Н.Г., Зильберштейн А.Х. (2004) Распределение Fe–Ni–Cu сульфидной минерализации в породах Бураковско-Аганозёрской расслоенной интрузии. *Петрология*. **12**(3), 303-320.

Спиридонов Э.М. (2010) Рудно-магматические системы Норильского рудного поля. *Геология и геофизика*. (9), 1356-1378.

Шарков Е.В., Богатиков О.А., Пчелинцева Н.Ф., Коптев-Дворников Е.В., Семенов В.С., Гроховская Т.Л., Николаев Г.С., Чистяков А.В. (1995) Перспективы платиноносности раннепротерозойского Бураковского расслоенного интрузива в южной Карелии // *В кн. Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов. (Материалы третьего заседания Научно-методического совета по программе "Платина России") Сб. научн. трудов*. – Т. II, Кн. 2. М.: АОЗТ "Геоинформмарк", 10-19.

Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A., McNeill A.W., Barmina G.S., Nikolaev G.S. (2013) Modeling Solubility of Fe-Ni Sulfides in Basaltic Magmas: The Effect of Nickel. *Econ. Geology.* **108**, 1983-2003.

Ariskin A.A., Bychkov K.A., Nikolaev G.S., Barmina G.S. (2018) The COMAGMAT-5: Modeling the Effect of Fe–Ni Sulfide Immiscibility in Crystallizing Magmas and Cumulates. *J. Petrology.* **59**(2), 283-298.

Baker D.R., Moretti R. (2011) Modeling the Solubility of Sulfur in Magmas: A 50-Year Old Geochemical Challenge. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **73**, 167-213.

Barnes S.J., Mungall J.E., Le Vaillant M., Godel B., Lesher C.M., Holwell D., Lightfoot P.C., Krivolutskaya N., Wei B. (2017) Sulfide-silicate textures in magmatic Ni–Cu–PGE sulfide ore deposits: disseminated and net-textured ores. *Amer. Mineral.* **102**(3), 473-506.

Boudreau A. (2019) Hydromagmatic Processes and Platinum-Group Element Deposits in Layered Intrusions. Cambridge: Cambridge University Press, 275 p.

Irvine T.N. (1980) Infiltration Metasomatism Accumulate Growth and Double-Diffusive Fractional Crystallization in the Muskox Intrusion and Other Layered Intrusions. In: Hargraves, R.B. (ed). *Physics of Magmatic Processes.* Princeton: Princeton University Press, 325-383.

Haughton D.R., Roeder P.L., Skinner B.J. (1974) Solubility of sulfur in mafic magmas. *Econ Geology*. **69**, 451-467

Maier W.D., Li Chusi, de Waal S.A. (2001) Why are there no major Ni–Cu sulfide deposits in large layered mafic-ultramafic intrusions? *Canad. Mineral.* **39**, 547-556.

Mungall J.E., Brenan J.M., Godel B., Barnes S.J., Gaillard F. (2015) Transport of metals and sulphur in magmas by flotation of sulphide melt on vapour bubbles. *Nature Geoscience.* **8**, 216-219.

Naldrett A.J. (2004) *Magmatic Sulphide Deposits: Geology Geochemistry and Exploration*. N.Y.: Oxford University Press, 728 p.

Sharkov E.V., Bogatikov O.A., Grokhovskaya T.L., Chistyakov A.V., Ganin V.A., Grinevich N.G., Snyder G.A., Taylor L.A. (1995) Petrology and Ni–Cu–Cr–PGE mineralization of the largest mafic pluton in Europe: The earlyProterozoic Burakovsky layered intrusion, Karelia, Russia. *Intern. Geol. Rev.* **37**, 509-525.

Sun S.S., Nesbitt R.W., McCulloch M.T. (1989) Geochemistry and petrogenesis of Archaean and Early Proterozoic siliceous high-magnesium basalts. In: A.J. Crawford (Editor), *Boninites and Related Rocks.* Unwin Hyman, London, 148-173.

ГЕОХИМИЯ, 2021, том 66, № 5, с. 436–449

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ НЕФТЕЙ ТАТАРСТАНА ПО СОСТАВУ НАСЫЩЕННЫХ БИОМАРКЕРОВ

© 2021 г. М. Б. Смирнов[a], *, Н. П. Фадеева[b], **, Н. А. Ванюкова[a]

[a]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, ГСП-1, 119991 Россия

[b]Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: m1952Ss@yandex.ru

**e-mail: fadeeva_nataly@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2020 г.
После доработки 09.08.2020 г.
Принята к публикации 21.10.2020 г.

Установлено, что нефти Татарстана генерированы минимум двумя нефтематеринскими толщами, ОВ которых отличается генезисом, окислительно-восстановительными условиями осадконакопления и зрелостью. Первый тип нефтей сосредоточен в коллекторах терригенного девона. Второй – в вышележащих коллекторах. Различия достоверно фиксируются по большей части параметров состава насыщенных биомаркеров. Для двух из них (T_s/T_m и t_{22}/t_{21}) значения для указанных двух групп нефтей не перекрываются. Зрелость нефтей первой группы достоверно выше, чем второй. На макроуровне эти материнские толщи однотипны: исходное органическое вещество отлагалось в морских обстановках осадконакопления в условиях восстановительной среды, что соответствует литературным данным. Из сравнения состава нефтей и ОВ доманиковой формации следует, что отложения Мухано-Ероховского прогиба не участвовали в формировании нефтяных залежей Татарстана. Зафиксирована также разница в составе отдельных генетических характеристик нефтей терригенного девона и отложений доманика сводовой части региона. Значимое же участие ОВ сводовой части доманиковой формации в формировании нефтяных залежей в коллекторах от семилукского горизонта и выше возможно. Показано, что ранее делавшиеся заключения о разнице в литологии нефтематеринских пород определенных групп нефтей нельзя признать обоснованными. Для оценки доверительного интервала для медиан предложено использовать ранее не применявшийся в органической геохимии критерий знаков.

Ключевые слова: Волго-Уральский бассейн, нефти Татарстана, насыщенные биомаркеры, стераны, тритерпаны, доманиковая формация, нефтематеринские отложения

DOI: 10.31857/S0016752521050071

ВВЕДЕНИЕ

Нефти Татарстана на протяжении последних десятилетий привлекают внимание исследователей разных направлений (Галимов, Камалеева, 2015; Киселева, Можегова, 2012; Каюкова и др., 2006; Арефьев и др., 1994; Гордадзе, Тихомиров, 2005, 2007; Юсупова и др., 2012; Каткова и др., 2004; Aizenshtat at al., 1998). Интерес к этой части Волго-Уральского бассейна, вероятно, обусловлен тем, что при большом разнообразии условий залегания (в пределах Татарстана выявлено более двух десятков продуктивных горизонтов в интервале от живетского яруса (средний девон) до казанского яруса (верхняя пермь) (Нефтяные..., 1987; Ларочкина, 2008; Нефтегазоносность..., 2007) нет ни ясности в вопросе о нефтематеринских породах, ни четкой типизации нефтей по их составу. Последнее в первую очередь определяется отсутствием в цитированных работах полноценной статистической обработки данных.

Так, в наиболее обстоятельной работе (Гордадзе, Тихомиров, 2005), в которой обобщены сведения о составе биомаркеров по 70-ти нефтям 24-х месторождений, оперируют только средними значениями изученных параметров по основным ярусам и горизонтам и четких различий между нефтями из коллекторов разного возраста не найдено. Однако для таких объектов, как нефти, средние величины без анализа того, как значения параметров распределены вокруг этих средних (то, что в статистике называется описанием распределения величин) весьма малоинформативные (Орлов, 2007). Дело в том, что даже залегающие в пределах одного стратиграфического комплекса нефти могут оказаться разными по составу. Один из простейших возможных вариантов –

имеется две группы нефтей, отличающихся по значению некоторого параметра в несколько раз. Поскольку число проб каждого комплекса обычно невелико (даже в (Гордадзе, Тихомиров, 2005) в среднем на одно выделяемое авторами стратиграфическое подразделение приходится 10 проб), случайные вариации попавших в анализировавшуюся выборку флюидов в этом случае приведут к большой вариации получающихся средних. Например, пусть значение параметра нефтей одного типа близки и примерно равны 0.1 и такие нефти составляют 90% от всех рассматриваемых флюидов некоторого комплекса. Остальные 10% – нефти 2-го типа с близкими значениями параметра около 0.5. Тогда при анализе 10-ти образцов этого комплекса с вероятностью, равной $0.9^{10} \approx 0.35$ все образцы окажутся первого типа, и измеренное среднее составит 0.1. С вероятностью же, равной $(10 \times 9/2) \times 0.9^8 \times 0.1^2 \approx 0.19$ среди изученных проб окажется две 2-го типа, и среднее получится почти вдвое больше (0.18). В (Каюкова и др., 2006), где приведен большой фактический материал по составу нефтей Ромашкинского месторождения, при выделении 3-х генетических типов по параметрам диа-/рег- и T_s/T_m отсутствует совершенно необходимая оценка значимости различий между группами, без чего надежность вывода оказывается неопределенной.

Помимо отсутствия статистической обработки данных все работы ограничивались анализом состава стандартного набора насыщенных биомаркеров. Насколько можно понять, попыток поиска высокоспецифических маркеров не предпринимали. Вместе с тем по данным (Смирнов и др., 2018а) в органическом веществе доманикоидных отложений верхнего девона Татарстана, считающихся наиболее вероятной материнской породой, по крайней мере, для нефтей из коллекторов от семилукского горизонта и выше такие маркеры присутствуют. И практически совсем не изучен состав ароматических соединений нефтей (2 публикации: Смирнов, Полудеткина, 2018; Смирнов и др., 2018б). В связи с этим нами проведено изучение представительного набора нефтей, отобранных по всей территории Татарстана и охватывающих коллектора от воробьевского горизонта (средний девон) до башкирского яруса (средний карбон). Анализировали как фракции насыщенных, так и ароматических соединений; общее число параметров – более 70-ти. Первые результаты (изучение состава ряда алкилбензолов и алкилнафталинов (Смирнов и др., 2018б)) показали наличие четкой генетической разницы между нефтями из коллекторов разных стратиграфических комплексов. Настоящее сообщение посвящено рассмотрению состава алканов и циклических биомаркеров (стеранов, тритерпанов). Особое внимание уделено, во-первых, поиску редко встречающихся маркеров, во-вторых – использованию наиболее адекватного задаче статистического аппарата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучено 43 образца нефтей 18-ти месторождений Татарстана, распределенные по всей территории республики (рис. 1, табл. 1, 2). Возраст коллекторов – от D_2 до C_2. Месторождения расположены в пределах всех крупных тектонических структур Татарстана, главным образом – Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины, поскольку здесь сосредоточено подавляющее большинство месторождений республики. Общая характеристика состава нефтей бассейна дана в (Смирнов, Ванюкова, 2015; Смирнов и др., 2016).

Фракции насыщенных углеводородов выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (Merck), импрегнированном $AgNO_3$; элюент – гексан. Полнота разделения подтверждена данными газохроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС) с ионизацией электронами.

ГХ/МС анализ проводили на масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II. Использована капиллярная колонка HP-5, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий. Режим работы: температура инжектора 300°С, начальная температура печи хроматографа – 70°С, нагрев – 2°С/мин до 310°С, далее – изотерма в течение 20 мин; режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (энергия ионизации 70 эВ), температура источника 250°С, сканирование в диапазоне 10–650 Да со скоростью 1.0 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для описания состава фракций использован следующий набор из 24-х параметров: для алканов – Pr/Ph, K_i,TAR (равный ($н$-C_{27} + $н$-C_{29} + $н$-C_{31})/($н$-C_{15} + $н$-C_{17} + $н$-C_{19})), стеранов – αα20S/20(S + R) и ββ/(αα + ββ) (по C_{29}), диа-/рег- (по C_{27}), $C_{21}/\Sigma C_{29}$, $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{27-29}$, $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$, $\Sigma C_{29}/\Sigma C_{27-29}$ (все – в %; как обычно, только регулярные стераны), тритерпанов – T_s/T_m, M_{30}/H_{30}, H_{29}/H_{30}, H_{35}/H_{34}, H_{28}/H_{29}, t_{23}/t_{24}, t_{26}/t_{25}, t_{22}/t_{21}, T_{24}/t_{23} (Тетра-/Три-), G/H_{30}, t_{23}/H_{30}, Сумма хейлантанов/Сумма гопанов (отношение суммарных интенсивностей всех пиков хейлантанов C_{19}–C_{30} на хроматограмме, построенной по иону m/z = 191 к суммарной интенсивности пиков на той же хроматограмме всех гопанов C_{27}–C_{35}; обозначение в таблицах – "ΣТри-/ΣПента"), Сумма гопанов/Сумма стеранов (отношение указанной для предыдущей величины суммы для гопанов к сумме интенсивностей пиков всех стеранов C_{21}–C_{29} на хроматограмме, построенной по иону m/z = 217), $H_{29}/\Sigma C_{29}$. Использованные обозначения: С – стеран, Н – гопан, t – хейлантан, Т – тетрациклический тритерпан, М – моретан, G - гаммацеран; численные индексы отвечают числу С-атомов в

Обзорная карта расположения площадей Южно-Татарского свода

Рис. 1. Обзорная карта размещения месторождений на территории Татарстана.

молекуле. Рассчитывали также величины Pr/*н*-C_{17}, Ph/*н*-C_{18}, диа-/рег- по стеранам C_{29}, отношения диастеранов к αα-регулярным стеранам (по C_{27}), нео-гопана C_{29} к адиантану (везде не более 0.03). Однако они по сравнению с включенными в перечень из 24-х параметров ничего не добавляли и далее не рассматриваются. Полученные результаты приведены в табл. 3, 4. Частично данные по 10-ти пробам нефтей Ромашкинского месторождения были опубликованы ранее (Смирнов, Полудеткина, 2018).

Из данных табл. 3 и 4 следует, что нефть Пионерского месторождения (кыновско-пашийский горизонт, № Т-16) сильно отличается от остальных: Pr/Ph ~ 1.0 (максимум для прочих нефтей – 0.72), T_s/T_m = 0.84, гопаны/стераны = 0.6 (для прочих – >2), C_{27}-диа-/C_{27}-рег- = 0,8 (для остальных максимум – 0,33). То есть она явно выделяется как повышенной зрелостью, так и условиями формирования нефтематеринского вещества. Этот образец отобран не из залежи, а из притока нефти, выявленного разведочной скважиной. Так что его и прочие нефти целесообразно рассматривать отдельно. Обобщенные данные для нефтей с исключенным образцом Т-16 приведены в табл. 5 и 6.

Поиск специфических биомаркеров дал следующие результаты. Во-первых – во всех нефтях обнаружен 29,30-бисноргопан. Как правило, его пик составляет примерно 1/10 от пика адиантана. Согласно (Peters et al., 2005), он встречается в нефтях и ОВ пород крайне редко. При этом данное соединение примерно в той же относительной концентрации найдено в разновозрастных отложениях доманиковой формации центральных и северных районов Волго-Урала (Смирнов и др., 2018а). Во-вторых, к специфическим показателям можно отнести величину t_{22}/t_{21} (значения >0.5), так как исходя из данных (Peters et al., 2005) и общих соображений следует, что концентрации компонентов с изопренановой цепью, которые не могут образоваться при разрыве одной С–С-связи цепи, понижены. Повышенное содержание хейлантана C_{22} практически во всех нефтях (ис-

Таблица 1. Список изученных нефтей Ромашкинского месторождения

№ п.п.	Площадь	Возраст	Скважина	Глубина, м	
				от	до
Р-1		C_{1bb}	17948	1237	1239
Р-2	Восточно-Лениногорская	C_{1kz}	11111	1211	1216
Р-3	н.д.	$D_{3d\text{-}lb}$	19819	н.д.	н.д.
Р-4	н.д.	$D_{3d\text{-}lb}$	19742	1399.6	1412
Р-5	н.д.	$D_{3d\text{-}lb}$	28370	н.д.	н.д.
Р-6	н.д.	$D_{3d\text{-}lb}$	19817	н.д.	н.д.
Р-7	н.д.	D_{3dm}	22712	1462	1467
Р-8	Азнакаевская	D_{3dm}	4560	1605	1611
Р-9	Березовская	D_{3dm}	11988	1663	1671
Р-10	Азнакаевская	$D_{3md\text{-}dm}$	4371	1858.5	2031.7
Р-11	Березовская	$D_{3md\text{-}dm}$	25276	н.д.	н.д.
Р-12	Чишминская	D_{3kn}	13394	1851	1854
Р-13	Чишминская	D_{3psh}	6945	1814	1817.6
Р-14	Чишминская	D_{3psh}	21914	1760.8	1764.0
Р-15	Зеленогорская	D_{3psh}	19949	1698	1699
Р-16	Северо-Альметьевская	D_{3psh}	14707	н.д.	н.д.
Р-17	Северо-Альметьевская	D_{3psh}	14708	н.д.	н.д.
Р-18	Чишминская	D_{2ar}	21914	1837.2	1840.4
Р-19	Зеленогорская	D_{2vr}	29206	1801	1803

ключение – образец Бавлинского месторождения из ардатовского горизонта № Т-24) соответствует в целом тому, что наблюдалось в первую очередь в отложениях доманика сводовой части изученного в (Смирнов и др., 2018а) района. Таким образом, нефти Татарстана содержат высокоспецифические маркеры, которые можно использовать при поиске нефтематеринских пород. Следует отметить, что повышенные концентрации хейлантана C_{22} были зафиксированы в некоторых нефтях Бузулукской впадины (Киселева и др., 2017).

Рассматривая нефти в целом, следует отметить, что по ряду параметров наблюдается большая разница их состава. Из представляющих интерес это диа-/рег- (отношение наибольшей величины к наименьшей – 12,5), T_s/T_m (почти в 8 раз), T_{24}/t_{23} (в 5.8 раза). Несколько меньше различия по параметрам $H_{29}/\Sigma C_{29}$ (в 4.7 раза), t_{22}/t_{21} (в 4.4 раза), $C_{21}/\Sigma C_{29}$ (в 4.3 раза), K_i (в 3.9 раза), TAR и Σ хейлантанов/Σ гопанов (в 3.7 раза). Интересно, что в отличие от параметра $H_{29}/\Sigma C_{29}$ разница между нефтями при рассмотрении всех гопанов и стеранов (величина Σ гопанов/Σ стеранов) – только в 3.0 раза. Наименьшие различия (менее чем в полтора раза) – по большей части состава стеранов (показатели зрелости и соотношение между компонентами C_{27}, C_{28}, C_{29}).

Как было показано ранее (Смирнов и др., 2018а), наиболее полное представление о значениях, принимаемых параметром для любой достаточно большой совокупности нефтей, являются графики плотности распределения параметра. Методика их построения описана в (Смирнов и др., 2018а; Смирнов, 2013). Полученные для 18-ти представляющих интерес параметров результаты приведены на рис. 2–4. Для сравнения там же показаны графики, полученные для проб доманиковых отложений из сводовой части и из области Мухано-Ероховского прогиба (Смирнов и др., 2018а). Причины, по которым опущены данные для остальных параметров, таковы. Разница между нефтями по “стерановым показателям зрелости” (αα20S/20(S + R) и ββ/(αα + ββ)) мала настолько, что интерпретировать ее с учетом точности измерения бессмысленно. Просто следует признать все нефти по этим показателям достаточно зрелые. То же справедливо для величины M_{30}/H_{30}. Вариация значений гаммацераново-го индекса хотя и велика (отношение крайних значений – около 7.5), но при наибольшей величине, равной 0.4 она не поддается интерпретации. Можно лишь для всех нефтей говорить о том, что накопление их материнского вещества шло в солоноватых бассейнах (или – одном бассейне). Значения параметров $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{27-29}$, $\Sigma C_{29}/\Sigma C_{27-29}$ близки между собой с учетом ошибки измерения. Графики унимодальные с максимумами в области средних значений.

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что распределение специфического маркера H_{28}/H_{29} для основной части нефтей Татарстана бимодальное с близкими максимумами в интервалах 8.3–9.1 и 10.1–10.5%. Узкий максимум около 6.5% обусловлен всего двумя образцами с очень близкими значениями этого отношения. При этом для

Таблица 2. Список изученных нефтей прочих месторождений Татарстана

№ п.п.	ТС*	Месторождение	Возраст	Скв.	Глубина, м	
					от	до
Т-1	МВ	Аканское	C_{2b}	2263	н.д.	н.д.
Т-2	МВ	Нурлатское	C_{2b}	9447	н.д.	н.д.
Т-3	ЮТС	Уратьминское	C_{1tl}	862	1077	1079
Т-4	МВ	Аксубаево-Мокшинское	C_{1bb}	114	1204	1209
Т-5	ЮТС	Беркет-Ключевское	C_{1bb}	1952	1258	1261
Т-6	ЮТС	Ивашкино-Малосульчинское	C_{1bb}	1565	н.д.	н.д.
Т-7	МВ	Енорускинское	C_{1bb}	84	1220	1224
Т-8	БС	Актанышское	C_{1bb}	122	1273	1274
Т-9	МВ	Пионерское	C_{1bb}	462	н.д.	н.д.
Т-10	МВ	Нурлатское	C_{1bb+rd}	9816	н.д.	н.д.
Т-11	НСЛД	Первомайское	C_{1el}	740	1118	1124
Т-12	ЮТС	Ново-Елховское	C_{1t}	6766	н.д.	н.д.
Т-13	СС	Бастрыкское	C_{1t}	455	н.д.	н.д.
Т-14	ЮТС	Бавлинское	$D_{3d\text{-}lb}$	1144	н.д.	н.д.
Т-15	МВ	Нурлатское	D_{3kn}	1703	н.д.	н.д.
Т-16	МВ	Пионерское	$D_{3kn+psh}$	33	1938	1951
Т-17	ЮТС	Тюгеевское	D_{3kn}	2617	н.д.	н.д.
Т-18	МВ	Кутушское	D_{3kn}	596-д	1605.2	1606.2
Т-19	НСЛД	Первомайское	D_{3kn}	689	1605	1606
Т-20	НСЛД	Бондюжное	$D_{3kn+psh}$	266д	н.д.	н.д.
Т-21	ЮТС	Бавлинское	D_{3psh}	488	н.д.	н.д.
Т-22	ЮТС	Сабанчинское	D_{3psh}	40	н.д.	н.д.
Т-23	ЮТС	Тюгеевское	D_{3psh}	2642	н.д.	н.д.
Т-24	ЮТС	Бавлинское	D_{2ar}	558д	н.д.	н.д.

* ТС – крупные тектонические структуры: ЮТС – Южно-Татарский свод, БС – Бирская седловина, МВ – Мелекесская впадина, НСЛД – Нижнекамская система линейных дислокаций, СС – Сарайлинская седловина. То же – в табл. 3 и 4.

отложений доманика как для сводовой части, так и для органического вещества (ОВ) впадины распределение унимодальное. По области распределения значений H_{28}/H_{29} нефти близки к доминирующему типу ОВ доманиковой фации. Наблюдавшихся в последней крайних значений в нефтях не встречается. Близость значений двух выделяющихся по этому параметру групп нефтей указывает на то, что реально они неразличимы и все нефти следует рассматривать так же, как ОВ доманика, т.е. как одну группу.

Распределение второго специфического маркера – t_{22}/t_{21} тоже бимодально (исключая 2 пробы, образовавшие узкий максимум около 0.35). Максимумы в интервалах 0.52–0.66 и 0.91–1.04. При таком различии можно говорить, что по этому параметру имеем реальные две группы нефтей. По сравнению с ОВ доманика первый максимум сдвинут слегка в сторону меньших значений относительно одного из максимумов как для сводов, так и для впадины (рис. 2), а второй – ближе к последнему максимуму для сводовой части.

Распределения параметров, характеризующих генетический тип нефтей (рис. 2, 3), существенно разные. Унимодальное распределение наблюдается для величин Pr/Ph, TAR, H_{35}/H_{34}. Близкое к ним распределение у t_{26}/t_{25} (два малых дополнительных максимума образованы тремя образцами со значением $t_{26}/t_2 \sim 1$ и одним – равным 1.35) и H_{29}/H_{30} (разница плотностей в интервалах 1.13–1.21 и 1.21–1.33 может быть случайной). Бимодальное распределение для подавляющего большинства проб выявлено для t_{23}/t_{24}, и $\Sigma C_{28}/\Sigma C_{27-29}$. Такое распределение указывает на то, что, скорее всего, имеется две генетически разные группы нефтей, различающихся характерными значениями этих параметров состава. Для T_{24}/t_{23}, ΣГопанов/ΣСтеранов, $H_{29}/\Sigma C_{29}$ распределения имеют сложный вид.

Из величин, на которые может оказывать существенное влияние зрелость нефтей (рис. 4), унимодальное распределение у основной части проб наблюдается для t_{23}/H_{30}, бимодальное – для K_i и $C_{21}/\Sigma C_{29}$, для остальных – полимодальное.

Для дальнейшего анализа была выполнена сортировка по возрастанию по каждой из рассмотренных величин. Она показала, что четких различий между нефтями разных тектонических структур не наблюдается, тогда как различия

Таблица 3. Состав алканов и стеранов в нефтях Татарстана

Образец	Pr/Ph	K_i	TAR	αα20S/20(S + R)	ββ/(αα + ββ)	диа-/рег- (C_{27})	$C_{21}/\Sigma C_{29}$	$\Sigma C_{27}/\Sigma C_{27-29}$	$\Sigma C_{28}/\Sigma C_{27-29}$	$\Sigma C_{29}/\Sigma C_{27-29}$
Р-1	0.56	0.8	0.38	0.45	0.61	0.13	0.12	33.7	17.4	48.8
Р-2	0.53	0.8	0.31	0.49	0.60	0.09	0.14	33.8	17.8	48.4
Р-3	0.42	0.8	0.39	0.50	0.57	0.10	0.08	34.1	15.7	50.2
Р-4	0.40	1.7	0.94	0.50	0.56	0.20	0.05	36.1	18.5	45.4
Р-5	0.47	1.2	0.48	0.50	0.59	0.19	0.07	34.6	18.3	47.1
Р-6	0.49	1.2	0.46	0.48	0.60	0.16	0.06	37.1	18.1	44.8
Р-7	0.50	1.2	0.44	0.47	0.59	0.18	0.06	34.3	18.9	46.8
Р-8	0.41	0.8	0.43	0.46	0.65	0.06	0.10	36.2	16.1	47.7
Р-9	0.34	1.0	0.70	0.48	0.62	0.09	0.07	36.0	16.0	48.0
Р-10	0.40	0.7	0.44	0.51	0.64	0.10	0.16	39.1	16.9	44.0
Р-11	0.42	1.0	0.49	0.49	0.60	0.07	0.08	39.6	15.9	44.5
Р-12	0.72	0.8	0.32	0.49	0.60	0.32	0.14	30.8	19.4	49.8
Р-13	0.66	0.6	0.29	0.50	0.60	0.21	0.16	33.8	19.5	46.7
Р-14	0.70	0.7	0.32	0.52	0.57	0.22	0.17	38.8	17.2	44.0
Р-15	0.62	0.6	0.31	0.48	0.61	0.24	0.15	32.8	19.4	47.8
Р-16	0.67	1.0	0.39	0.51	0.59	0.27	0.16	33.0	18.8	48.2
Р-17	0.65	0.7	0.30	0.49	0.62	0.27	0.14	33.0	18.5	48.5
Р-18	0.65	0.6	0.27	0.50	0.60	0.21	0.17	33.8	19.1	47.1
Р-19	0.54	0.7	0.58	0.47	0.59	0.22	0.17	36.5	18.1	45.4
Т-1	0.44	0.7	0.35	0.46	0.63	0.10	0.09	32.1	13.3	54.5
Т-2	0.39	0.7	0.40	0.48	0.61	0.09	0.11	31.2	16.9	51.9
Т-3	0.52	1.3	0.31	0.50	0.65	0.14	0.06	34.9	15.2	50.0
Т-4	0.47	0.7	0.41	0.51	0.61	0.10	0.10	32.3	16.2	51.5
Т-5	0.20	1.0	н.д.	0.48	0.58	0.13	0.13	35.2	15.9	48.9
Т-6	0.52	0.7	0.35	0.44	0.64	0.11	0.10	32.5	16.0	51.5
Т-7	0.45	0.6	0.83	0.48	0.63	0.06	0.12	31.2	14.3	54.5
Т-8	0.44	0.7	0.29	0.48	0.62	0.03	0.14	34.9	15.6	49.5
Т-9	0.46	0.7	0.39	0.48	0.61	0.14	0.10	31.0	16.7	52.2
Т-10	0.54	1.1	0.38	0.48	0.59	0.16	0.09	37.0	18.0	44.9
Т-11	0.57	1.2	0.25	0.48	0.60	0.15	0.07	36.7	16.4	46.9
Т-12	0.55	0.8	0.30	0.49	0.62	0.15	0.14	35.8	17.9	46.3
Т-13	0.58	0.8	0.25	0.53	0.61	0.23	0.11	32.6	17.6	49.8
Т-14	0.50	1.1	0.42	0.51	0.60	0.19	0.09	34.3	16.5	49.2
Т-15	0.57	1.0	0.49	0.48	0.62	0.25	0.16	36.5	18.1	45.4
Т-16	1.04	0.4	0.21	0.55	0.67	0.81	0.35	27.9	24.0	48.1
Т-17	0.51	0.9	0.39	0.49	0.61	0.08	0.08	34.3	16.6	49.1
Т-18	0.61	0.7	0.35	0.47	0.63	0.24	0.15	29.4	18.7	51.9
Т-19	0.57	0.8	0.34	0.43	0.66	0.21	0.13	37.1	17.0	46.0
Т-20	0.56	0.9	0.34	0.47	0.61	0.23	0.11	33.2	19.3	47.5
Т-21	0.65	0.5	0.30	0.50	0.61	0.24	0.20	37.2	17.6	45.2
Т-22	0.63	0.5	0.28	0.49	0.63	0.28	0.19	34.6	18.6	46.8
Т-23	0.45	0.9	0.49	0.46	0.51	0.14	0.09	30.5	17.2	52.2
Т-24	0.62	0.4	0.32	0.48	0.60	0.33	0.21	36.4	17.1	46.5

между нефтями двух основных стратиграфических комплексов (коллектора терригенного девона и вышележащие коллектора (далее называемые “прочими” коллекторами)) должны быть значимыми. Для корректной статистической оценки значимости этих различий на первом этапе рассчитаны наибольшие и наименьшие значения, средние и медианы распределений величин для нефтей терригенного девона и “прочих”. Далее, поскольку распределения значений параметров в общем случае отличаются от нормального, при сравнении коллекторов двух стратиграфических комплексов использовали аппарат непараметрической статистики, то есть сравнивали не средние, а медианы. Доверительные интервалы для медиан при уровне значимости 0.05 вычисляли, используя стандартный при решении этой задачи аппарат – критерий знаков (Большев, Смирнов, 1983; Смирнов, 2013). Результаты сведены в табл. 5 и 6. Получено, что доверительные интервалы для медиан распределений при указанном уровне значимости не перекрываются для большинства величин: Pr/Ph, TAR, диа-/рег- (по C_{27}), $C_{21}/\Sigma C_{29}$, $\Sigma C_{28}/\Sigma C_{27-29}$, T_s/T_m, t_{23}/H_{30}, ΣТри-/ΣПен-

Таблица 4. Состав тритерпанов в нефтях Татарстана

Образец	T_s/T_m	H_{29}/H_{30}	M_{30}/H_{30}	t_{23}/H_{30}	T_{24}/t_{23}	H_{35}/H_{34}	$H_{29}/\Sigma C_{29}$	t_{23}/t_{24}	G/H_{30}	t_{22}/t_{21}	t_{26}/t_{25}	H_{28}/H_{29}, ×100	ΣТри-/ΣПента-	Σгопанов/Σстеранов
Р-1	0.17	1.10	0.05	0.32	0.19	1.23	3.03	2.80	0.14	0.86	0.66	10.0	0.19	6.6
Р-2	0.14	1.30	0.07	0.38	0.18	1.04	3.33	2.58	0.17	1.03	0.67	12.3	0.21	6.4
Р-3	0.14	0.99	0.05	0.30	0.17	1.42	2.22	3.20	0.18	1.11	0.72	9.1	0.16	5.9
Р-4	0.17	0.79	0.05	0.28	0.13	1.16	1.67	2.65	0.14	0.92	0.75	8.6	0.18	4.3
Р-5	0.14	0.82	0.06	0.33	0.11	1.09	1.70	2.41	0.15	0.84	0.63	9.6	0.22	4.4
Р-6	0.17	0.84	0.07	0.36	0.12	1.25	1.69	2.82	0.17	0.93	0.65	10.3	0.21	4.4
Р-7	0.15	0.85	0.05	0.33	0.12	1.09	1.47	2.67	0.19	0.91	0.69	8.7	0.20	3.8
Р-8	0.20	1.27	0.04	0.41	0.13	1.09	4.60	3.01	0.18	1.24	0.68	9.5	0.22	9.0
Р-9	0.09	0.93	0.04	0.40	0.08	1.36	2.96	3.36	0.16	1.44	0.63	11.4	0.20	7.7
Р-10	0.21	1.32	0.04	0.39	0.11	1.14	6.56	3.70	0.16	1.46	0.58	8.4	0.18	11.2
Р-11	0.11	0.97	0.06	0.44	0.08	1.27	3.14	3.29	0.19	1.44	0.76	10.4	0.22	7.3
Р-12	0.38	1.22	0.05	0.39	0.25	0.85	3.11	2.50	0.14	0.56	0.70	10.2	0.26	5.3
Р-13	0.34	1.22	0.05	0.36	0.28	1.09	3.65	2.06	0.20	0.58	0.75	7.1	0.28	5.8
Р-14	0.29	1.24	0.07	0.38	0.33	1.14	3.78	1.89	0.38	0.59	0.87	10.8	0.27	6.6
Р-15	0.32	1.08	0.06	0.44	0.31	1.11	2.70	2.02	0.25	0.57	0.77	11.2	0.32	5.3
Р-16	0.39	1.17	0.06	0.40	0.29	0.90	2.78	2.20	0.20	0.58	0.71	9.1	0.28	5.1
Р-17	0.38	1.12	0.06	0.39	0.28	0.91	2.80	2.14	0.19	0.54	0.73	8.7	0.29	5.1
Р-18	0.34	1.11	0.06	0.44	0.26	0.95	2.91	2.10	0.22	0.59	0.73	10.3	0.32	5.4
Р-19	0.32	1.14	0.05	0.49	0.37	1.21	3.63	2.23	0.19	0.64	1.04	11.5	0.35	6.4
Т-1	0.16	1.23	0.08	0.33	0.21	1.37	3.09	3.72	0.14	0.98	0.73	8.9	0.15	7.5
Т-2	0.15	1.22	0.05	0.31	0.20	1.36	2.92	3.40	0.16	1.06	0.70	9.0	0.15	6.6
Т-3	0.08	0.78	0.06	0.22	0.14	1.24	3.05	2.92	0.11	0.95	0.68	9.1	0.13	9.4
Т-4	0.16	1.12	0.06	0.30	0.23	1.47	2.44	3.01	0.05	0.98	0.59	10.2	0.15	6.5
Т-5	0.19	1.12	0.07	0.27	0.32	1.32	3.76	2.60	0.18	1.02	0.71	10.9	0.16	8.1
Т-6	0.15	1.25	0.07	0.35	0.21	1.24	3.60	3.27	0.15	0.92	0.82	9.9	0.18	7.7
Т-7	0.16	1.26	0.06	0.35	0.21	1.36	3.37	3.46	0.05	1.03	0.69	8.7	0.16	8.0
Т-8	0.09	1.18	0.05	0.52	0.11	1.27	2.53	2.55	0.22	1.13	0.86	12.8	0.28	5.7
Т-9	0.20	1.10	0.05	0.32	0.24	1.21	2.34	2.92	0.17	0.84	0.66	8.8	0.18	5.6
Т-10	0.15	1.01	0.05	0.29	0.15	1.10	3.85	3.04	0.13	1.29	0.64	12.1	0.16	7.7
Т-11	0.13	0.72	0.06	0.35	0.10	1.29	1.38	2.45	0.15	0.81	0.77	9.1	0.22	4.2
Т-12	0.17	1.12	0.06	0.35	0.23	1.42	3.69	2.52	0.17	0.99	0.68	10.0	0.21	7.1
Т-13	0.20	1.01	0.06	0.46	0.19	1.04	2.26	2.39	0.26	0.74	0.69	11.4	0.30	5.1
Т-14	0.15	0.97	0.06	0.29	0.16	1.16	3.27	2.81	0.17	1.28	0.70	11.0	0.17	7.2
Т-15	0.34	1.17	0.07	0.45	0.28	0.94	2.50	2.10	0.24	0.65	0.80	10.7	0.32	4.1
Т-16	0.84	0.88	0.09	0.73	0.40	1.07	0.60	1.51	0.21	0.34	0.73	7.0	0.73	1.0
Т-17	0.15	1.05	0.04	0.33	0.19	1.26	3.05	3.15	0.17	0.97	0.68	10.4	0.17	7.6
Т-18	0.33	1.22	0.05	0.43	0.30	1.19	3.13	2.51	0.09	0.65	0.72	9.1	0.29	5.9
Т-19	0.21	1.00	0.08	0.48	0.17	0.99	2.17	2.69	0.12	0.71	1.35	11.3	0.29	4.3
Т-20	0.25	1.03	0.06	0.37	0.20	0.95	2.13	2.29	0.19	0.58	1.06	8.8	0.28	4.2
Т-21	0.37	1.14	0.06	0.48	0.37	0.97	2.90	1.94	0.25	0.60	0.76	10.4	0.35	5.0
Т-22	0.40	1.06	0.05	0.55	0.34	1.15	2.99	1.76	0.31	0.53	0.87	9.0	0.39	5.9
Т-23	0.15	1.04	0.12	0.34	0.19	1.20	2.56	2.83	0.18	0.97	0.71	9.7	0.19	6.3
Т-24	0.64	0.91	0.06	0.57	0.49	0.85	2.85	1.91	0.19	0.33	0.98	10.3	0.47	5.3

та, T_{24}/t_{23}, H_{35}/H_{34}, t_{23}/t_{24}, G/H_{30}, t_{22}/t_{21}, t_{26}/t_{25}, ΣГопанов/ΣСтеранов. При этом различия фиксируются как по генетическим характеристикам, так и по показателям зрелости нефтей. Следовательно, нефти из коллекторов терригенного девона достоверно отличаются по генезису и степени зрелости от прочих нефтей Татарстана.

Количественную меру значимости различий между двумя выделенными группами нефтей проще всего получить, используя критерий Манна–Уитни (Орлов, 2007; Смирнов, 2013). Уровень значимости различий между двумя группами образцов тем выше, чем меньше значение критерия Манна–Уитни U; при полностью не перекрывающихся областях значений параметра для двух групп U = 0. Результаты расчетов приведены в табл. 7.

Из данных табл. 7 следует, что области значений двух параметров состава – T_s/T_m и t_{22}/t_{21} у нефтей из терригенного девона и прочих полностью не перекрываются: коэффициент Манна–Уитни для них равен нулю. Значимость различий по каждому из этих параметров очень высокая –

Таблица 5. Средние характеристики состава алканов и стеранов в нефтях Татарстана

Величина	Pr/Ph	K_i	TAR*	αα20S/ 20(S+R)	ββ/ |(αα+ ββ)	диа-/рег- (C_{27})	$C_{21}/\Sigma C_{29}$	$\Sigma C_{27}/\Sigma C_{27-29}$	$\Sigma C_{28}/\Sigma C_{27-29}$	$\Sigma C_{29}/\Sigma C_{27-29}$
	Все нефти									
Мин.	0.20	0.42	0.25	0.43	0.51	0.03	0.05	29.4	13.3	44.0
Макс.	0.72	1.65	0.94	0.55	0.66	0.33	0.21	39.6	19.5	54.5
Среднее	0.53	0.84	0.40	0.49	0.61	0.18	0.12	34.3	17.4	48.2
Медиана (М)	0.53	0.77	0.37	0.48	0.61	0.16	0.12	34.3	17.4	48.0
	Коллектора терригенного девона*									
Мин.	0.54	0.42	0.27	0.43	0.57	0.21	0.11	29.4	17.0	44.0
Макс.	0.72	1.01	0.58	0.52	0.66	0.33	0.21	38.8	19.5	51.9
Среднее	0.63	0.71	0.35	0.49	0.61	0.25	0.16	34.4	18.4	47.1
Медиана (М)	0.63	0.69	0.32	0.49	0.61	0.24	0.16	33.8	18.6	46.8
М, доверит.	0.57	0.60	0.30	0.47	0.60	0.22	0.14	33.0	17.6	45.4
интервал	0.66	0.81	0.35	0.50	0.62	0.27	0.17	36.5	19.3	48.2
	Прочие коллектора (семилукский горизонт – башкирский ярус)									
Мин.	0.20	0.63	0.25	0.44	0.51	0.03	0.05	30.5	13.3	44.0
Макс.	0.58	1.65	0.94	0.53	0.65	0.23	0.16	39.6	18.9	54.5
Среднее	0.46	0.93	0.43	0.48	0.61	0.12	0.10	34.5	16.7	48.8
Медиана (М)	0.47	0.79	0.40	0.48	0.61	0.13	0.09	34.3	16.6	48.9
М, доверит.	0.44	0.76	0.35	0.48	0.60	0.10	0.08	33.7	16.0	47.1
интервал	0.51	1.02	0.44	0.49	0.62	0.15	0.11	35.8	17.4	50.0

* За исключением нефти Т-16. То же – в табл. 6.

достигаемый уровень значимости около 3×10^{-6}. Уровень значимости не хуже 1×10^{-4} фиксируется еще по семи параметрам: Pr/Ph, диа-/рег- (C_{27}), $C_{21}/\Sigma C_{29}$, T_{24}/t_{23}, H_{35}/H_{34}, t_{23}/t_{24}, ΣТри-/ΣПента-. У стандартных же "стерановых" показателей зрелости (αα20S/20(S + R) и ββ/(αα + ββ)), а также величин $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{27-29}$, M_{30}/H_{30}, $H_{29}/\Sigma C_{29}$, H_{28}/H_{29}, ×100 распределения значений практически совпадают ($U > 0.5$).

Полученные результаты статистической обработки данных позволяют утверждать, что нефти из коллекторов терригенного девона (группа I) отличаются от прочих (группа II) как генезисом исходного ОВ, так и степенью его зрелости. А именно, зрелость нефтей первой группы, во-первых, достоверно выше. Во-вторых, в пределах каждой группы подавляющее большинство нефтей очень близки между собой. Например, для группы I показатель T_s/T_m 12-ти из 15-ти проб лежит в интервале 0.29–0.40 а $C_{21}/\Sigma C_{29}$ – в интервале 0.14–0.21, а для группы II – у 25-ти из 27-ми проб T_s/T_m – в интервале 0.09–0.20, $C_{21}/\Sigma C_{29}$ – в интервале 0.06–0.14. В-третьих, зрелость нефтей обеих групп достаточно высока для достижения состояния, близкого к равновесному при изомеризации стеранов. Следует отметить, что хотя обычно величину диа-/рег- интерпретируют как показатель минерального состава материнской породы (карбонаты – глины), в данном случае учитывая, что его поведение аналогично тому, что наблюдается для T_s/T_m и $C_{21}/\Sigma C_{29}$, вариации диа-/рег- явно обусловлены зрелостью. Более того, согласно данным (Смирнов, Фадеева, 2019), для отложений доманика ни один из предлагавшихся критериев выделения нефтематеринского вещества карбонатных пород неработоспособен. В генетическом плане исходное ОВ нефтей различается в первую очередь составом хейлантанов, так как наибольшие различия фиксируются по параметрам, отражающим их состав (табл. 7). Из собственно "гопановых" показателей значимая разница наблюдается для H_{35}/H_{34}. Кроме того, эти группы нефтей отличаются окислительно-восстановительными условиями осадконакопления материнского вещества (величина Pr/Ph) и долей стеранов C_{28} от всех стеранов C_{27}–C_{29}, хотя абсолютная разница по последнему параметру невелика (табл. 5). Следует отметить, что по содержанию высокоспецифического маркера H_{28}/H_{29} группы нефтей не отличаются друг от друга.

В методическом плане интересно отметить разницу в результатах при разном способе оценки соотношения между хейлантанами и гопанами (t_{23}/H_{30}, ΣТри-/ΣПента-) и между гопанами и стеранами ($H_{29}/\Sigma C_{29}$, Σ гопанов/Σ стеранов). И для первой, и для второй величины различия между группами нефтей проявляются намного резче, если использовать более корректные методы их оценки (когда берутся не содержания отдельных компонентов, а полные суммы всех членов каждого ряда). Для соотношения между гопанами и стеранами стандартная оценка вообще показывает полное совпадение распределений значений для обеих групп нефтей, хотя при корректной оценке уровень значимости различий – 0.005 (в группе I гопанов меньше). Следовательно, обще-

Таблица 6. Средние характеристики состава тритерпанов в нефтях Татарстана

Величина	T_s/T_m	H_{29}/H_{30}	M_{30}/H_{30}	t_{23}/H_{30}	T_{24}/t_{23}	H_{35}/H_{34}	$H_{29}/\Sigma C_{29}$	t_{23}/t_{24}	G/H_{30}	t_{22}/t_{21}	t_{26}/t_{25}	H_{28}/H_{29}, *100	ΣТри-/ ΣПента-	Σ гопанов/ Σ стеранов
	Все нефти													
Мин.	0.08	0.72	0.04	0.22	0.08	0.85	1.38	1.8	0.05	0.33	0.58	7.1	0.13	3.8
Макс.	0.64	1.32	0.12	0.57	0.49	1.47	6.56	3.7	0.38	1.46	1.35	12.8	0.47	11.2
Среднее	0.24	1.07	0.06	0.39	0.22	1.16	2.89	2.6	0.18	0.86	0.75	9.9	0.25	6.1
Медиана (М)	0.17	1.10	0.06	0.37	0.20	1.16	2.92	2.6	0.17	0.91	0.71	10.0	0.22	5.9
	Коллектора терригенного девона*													
Мин.	0.21	0.91	0.05	0.36	0.17	0.85	2.13	1.8	0.09	0.33	0.70	7.1	0.26	4.1
Макс.	0.64	1.24	0.08	0.57	0.49	1.21	3.78	2.7	0.38	0.71	1.35	11.5	0.47	6.6
Среднее	0.35	1.12	0.06	0.44	0.30	1.01	2.93	2.2	0.21	0.58	0.86	9.9	0.32	5.3
Медиана (М)	0.34	1.14	0.06	0.44	0.29	0.97	2.90	2.1	0.20	0.58	0.77	10.3	0.29	5.3
М, доверит. интервал	0.32	1.06	0.05	0.39	0.26	0.91	2.70	1.9	0.19	0.56	0.73	9.0	0.28	5.0
	0.38	1.22	0.06	0.48	0.34	1.14	3.13	2.3	0.25	0.64	0.98	10.8	0.35	5.9
	Прочие коллектора (семилукский горизонт – башкирский ярус)													
Мин.	0.08	0.72	0.04	0.22	0.08	1.04	1.38	2.4	0.05	0.74	0.58	8.4	0.13	3.8
Макс.	0.21	1.32	0.12	0.52	0.32	1.47	6.56	3.7	0.22	1.46	0.86	12.8	0.30	11.2
Среднее	0.15	1.05	0.06	0.35	0.17	1.24	2.95	2.9	0.16	1.04	0.69	10.0	0.19	6.7
Медиана (М)	0.15	1.05	0.06	0.33	0.17	1.24	3.03	2.9	0.17	0.98	0.69	9.9	0.18	6.6
М, доверит. интервал	0.15	0.97	0.05	0.32	0.13	1.16	2.44	2.7	0.15	0.93	0.67	9.1	0.17	5.9
	0.17	1.12	0.06	0.35	0.19	1.29	3.27	3.2	0.18	1.06	0.71	10.4	0.21	7.6

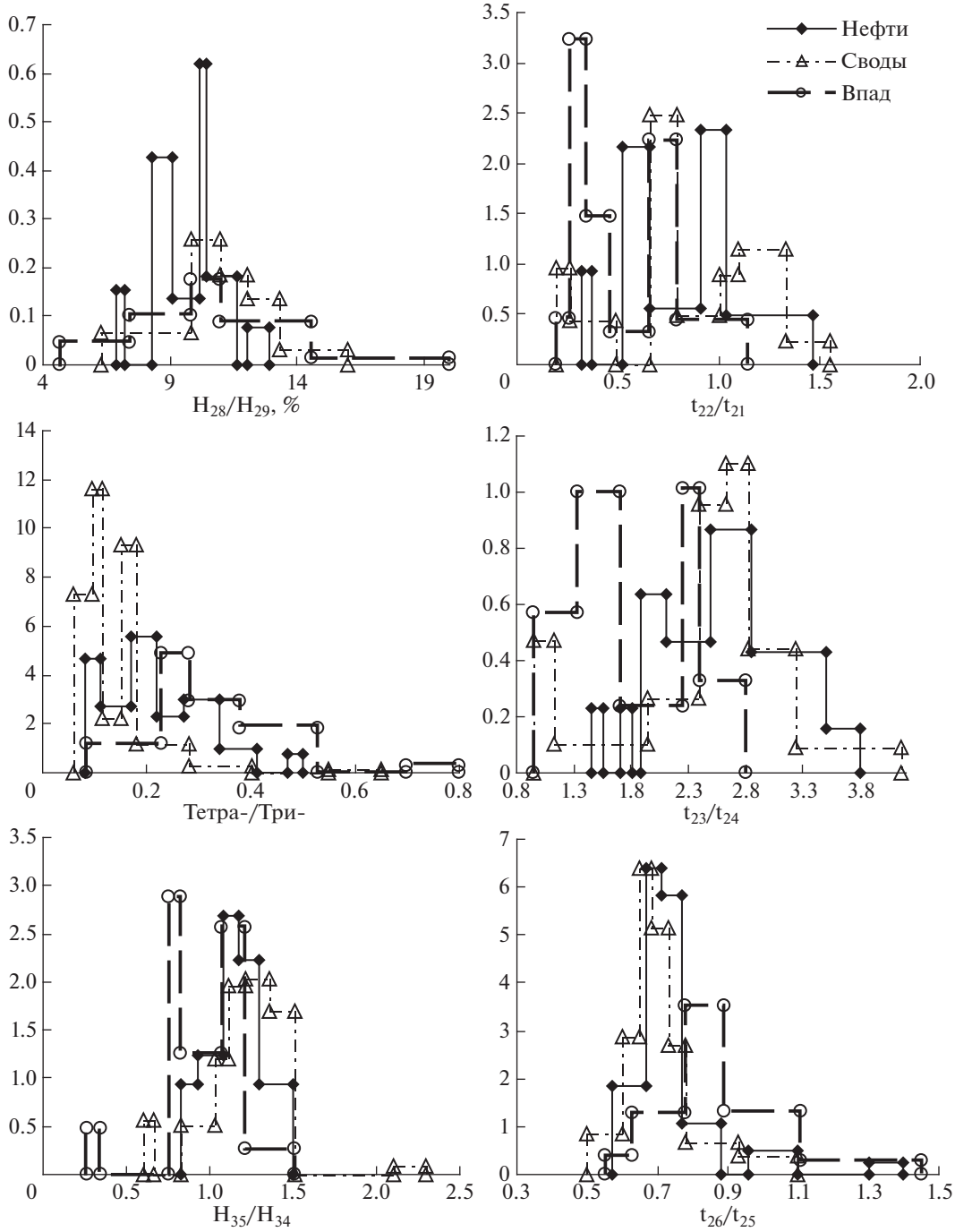

Рис. 2. Графики плотности распределения параметров состава тритерпанов, представляющих наибольший интерес для генетической типизации нефтей.

принятые характеристики состава t_{23}/H_{30} и $H_{29}/\Sigma C_{29}$ нельзя признать удачными. Их лучше заменить на рассмотренные в настоящей работе ΣТри-/ΣПента- и Σ гопанов/Σ стеранов.

Из сказанного следует, что нефти Татарстана генерированы минимум двумя нефтематеринскими толщами, ОВ в которых отличалось генезисом, окислительно-восстановительными условиями осадконакопления и зрелостью. При этом если рассматривать ситуацию на макроуровне, эти материнские толщи однотипны: исходное органическое вещество отлагалось в морских обстановках осадконакопления в условиях восстановительной среды. Последнее соответствует ранее сделанным выводам (Каюкова и др., 2006; Арефьев и др., 1994; Гордадзе, Тихомиров, 2007; Гордадзе, Тихомиров, 2005), В целом эти выводы согласуются с результатам, полученным ра-

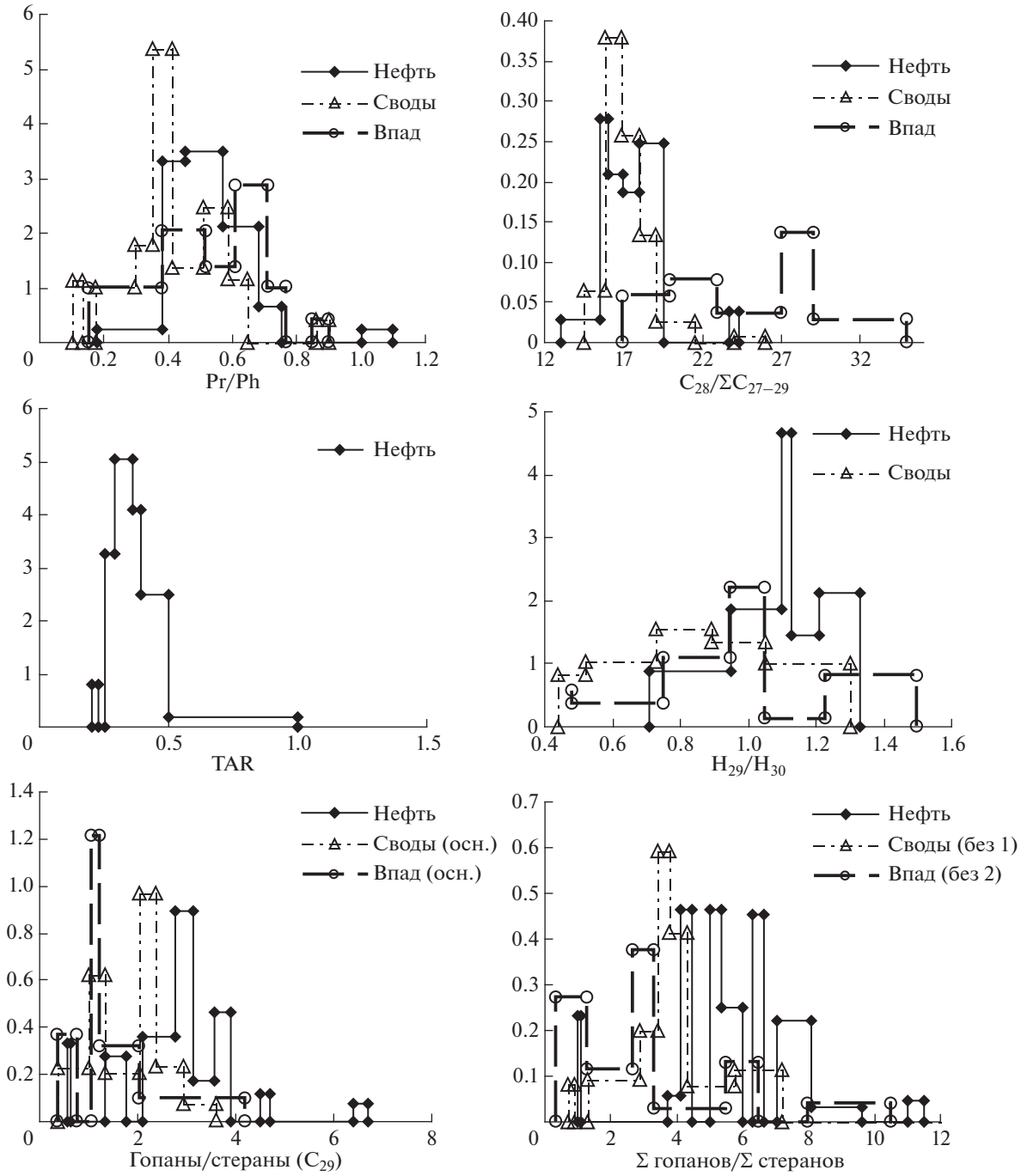

Рис. 3. Графики плотности распределения прочих генетических параметров состава.

нее при изучении в рассмотренных нефтях состава алкилбензолов и алкилнафталинов (Смирнов и др., 2018б).

Сравнение состава нефтей и ОВ доманиковых отложений позволяет прийти к следующим заключениям. По сравнению с ОВ Мухано-Ероховского прогиба нефти, во-первых, существенно менее зрелые. Во-вторых, сравнение распределений значений генетических параметров состава показывает, что по величине $\Sigma C_{28}/\Sigma C_{27-29}$ и Σгопанов/Σстеранов нефти достоверно отличаются от ОВ впадины (рис. 3). Следовательно, говорить о сколько-нибудь существенном вкладе этого вещества при генерации нефтей Татарстана не приходится. Разница между нефтями из коллекторов терригенного девона и ОВ доманиковых отложений сводовой части региона четче всего проявляется по параметру T_{24}/t_{23}. Наименьшая величина для нефтей – 0.25, значения основной массы проб доманиковых отложений в интервале 0.06–

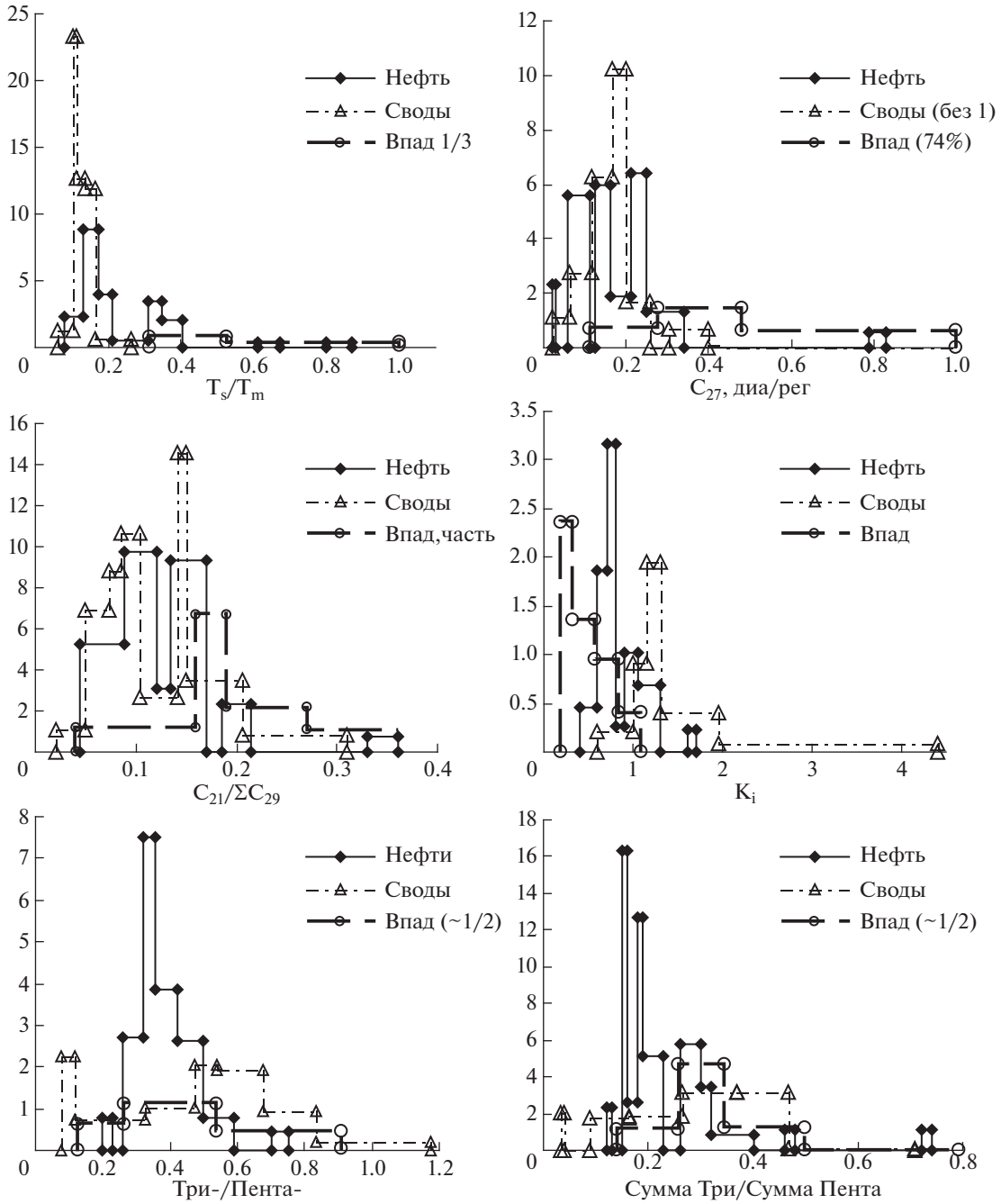

Рис. 4. Графики плотности распределения параметров состава, на которые может оказывать существенное влияние зрелость.

0.18 (рис. 2, Смирнов и др., 2018а). Примерно такая же разница наблюдается по величине t_{22}/t_{21}: для 13-ти из 15-ти нефтей значение – в интервале 0.53–0.65, тогда как для ОВ доманиковой фации сводовой части – либо менее 0.49, либо более 0.67.

По параметрам, сильно зависящим от зрелости ОВ, нефти группы II (коллектора от семилукского горизонта и выше) в целом соответствуют менее зрелой части ОВ доманиковых отложений сводовой части (рис. 4, Смирнов и др., 2018а). Самый большой сдвиг в сторону меньших значений – по величинам K_i. По значениям генетических параметров нефти этой группы подобны тому, что наблюдалось для проб из сводовой части доманика (Смирнов и др., 2018а). Единственное существенное отличие – большая доля гопанов по сравнению со стеранами. В нефтях около 80% проб имеют значения Σ гопанов/Σ стеранов >5, а среди образцов из сводовой части доманика таких – около 20% (рис. 3). Прочие отличия – в нефтях не встре-

Таблица 7. Значения критерия Манна–Уитни U и достигаемые уровни значимости различия между нефтями Татарстана из коллекторов терригенного девона и прочими по составу насыщенных биомаркеров

Параметр	U*	ДУЗ**	Параметр	U*	ДУЗ**
Pr/Ph	8	6.6×10^{-6}	**M_{30}/H_{30}**	182	0.59
K_i	***89***	0.0044	**t_{23}/H_{30}**	49	0.0002
TAR*	***111***	0.020	**T_{24}/t_{23}**	28	3.6×10^{-5}
αα20S/ 20(S+R)	193	0.80	**H_{35}/H_{34}**	***43***	0.0001
ββ/(αα+ ββ)	190	0.74	**$H_{29}/\Sigma C_{29}$**	200	0.95
диа-/рег- (C_{27})	5	5.1×10^{-6}	**t_{23}/t_{24}**	***15***	1.0×10^{-5}
$C_{21}/\Sigma C_{29}$	22	2.2×10^{-5}	**G/H_{30}**	90	0.005
$\Sigma C_{27}/\Sigma C_{27\text{-}29}$	198	0.91	**t_{22}/t_{21}**	***0***	3.3×10^{-6}
$\Sigma C_{28}/\Sigma C_{27\text{-}29}$	48	0.0002	**t_{26}/t_{25}**	47	0.0002
$\Sigma C_{29}/\Sigma C_{27\text{-}29}$	***129***	0.06	**H_{28}/H_{29}, ×100**	196	0.86
T_s/T_m	0	3.3×10^{-6}	**ΣТри-/ΣПента-**	10	7.8×10^{-6}
H_{29}/H_{30}	155	0.21	**Σ гопанов/Σ стеранов**	***92***	0.0054

*Жирным курсивом выделены значения параметров, для которых в терригенном девоне распределение сдвинуто в сторону меньших величин. **ДУЗ – достигаемый уровень значимости различий между двумя группами нефтей.

чаются пробы с низкими значениями H_{29}/H_{30} (менее 0.7; в сводовой части таких проб – около 25%) и малыми величинами t_{23}/t_{24} (<1.7). То есть значимое участие ОВ сводовой части доманиковой формации в формировании нефтяных залежей в коллекторах от семилукского горизонта и выше вполне возможно.

В заключение следует отметить, что ранее в пределах изученного региона выделяли группы нефтей, различающихся, по мнению авторов, литологией материнских пород (Киселева, Можегова, 2012). Первая группа включала все нефти из коллекторов от пашийского горизонта и выше, вторая – из коллекторов живетского яруса. Дифференциацию нефтей проводили по графику в координатах T_s/T_m, стераны диа-/αα-рег-. Для нефтей живетского яруса значения параметров достоверно выше, из чего был сделан вывод, что нефтематеринскими породами первой группы нефтей служили "карбонатные отложения среднего франа и верхнего франа – турне" (Киселева, Можегова, 2012), второго – распространенные в Бузулукской впадине (в Мухано-Ероховском прогибе) формации среднего девона и нижнего франа. Однако в рассматриваемой работе согласно указанной в ней методике величина диа-/рег- измерена как отношение диа-стеранов C_{27} к αα-регулярным стеранам C_{29}. Учитывая, что только для нефтей Ромашкинского месторождения согласно (Каюкова и др., 2006) отношение регулярных стеранов C_{27}/C_{29} варьировало в 1.7 раза, измеренный параметр химически бессодержателен (не отражает соотношение переходящих друг в друга изомеров), так что он не является показателем глубины протекания реакции изомеризации. В результате, во-первых, предложенная интерпретации неверна. Во-вторых, неизвестно, сохранится ли выявленная разница по показателю диа-/рег- между нефтями выделенных групп при переходе к корректно измеренным величинам. В-третьих, в работе явно сравнивают величины измеренных отношений диа-стеранов к αα-регулярным стеранам с типичными для карбонатов и глин значениями отношения диа-стеранов к сумме всех регулярных стеранов (не более 0.2 для карбонатов и более 0.5 или 0.7 для глин (Peters at al., 2005)), что очевидно некорректно. Наконец, согласно (Смирнов, Фадеева, 2019), величина диа-/рег- для ОВ доманиковой формации не является показателем при установлении литологии пород нефтематеринского вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных данных следует, что нефти Татарстана генерированы минимум двумя нефтематеринскими толщами, ОВ в которых отличалось генезисом, окислительно-восстановительными условиями осадконакопления и зрелостью. Первый тип нефтей сосредоточен в коллекторах терригенного девона. Второй – в вышележащих коллекторах. Различия достоверно фиксируются по большей части параметров состава насыщенных биомаркеров. Для двух из них (T_s/T_m и t_{22}/t_{21}) значения для указанных двух групп нефтей не перекрываются. Зрелость нефтей первой группы достоверно выше, чем второй. При этом если рассматривать ситуацию на макроуровне, эти материнские толщи однотипны: исходное органическое вещество отлагалось в морских обстановках осадконакопления в условиях восстановительной среды, что соответствует литературным данным.

Из сравнения состава нефтей и ОВ доманиковой формации следует, что эти отложения из Мухано-Ероховского прогиба не участвовали в формировании нефтяных залежей Татарстана. Наблюдается также разница в составе отдельных

генетических характеристик нефтей терригенного девона и отложений доманика сводовой части региона. Значимое же участие ОВ сводовой части доманиковой формации в формировании нефтяных залежей в коллекторах от семилукского горизонта и выше вполне возможно. Показано, что ранее делавшиеся заключения о разнице в литологии нефтематеринских пород определенных групп нефтей нельзя признать обоснованными.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А. (1994) Биомаркеры нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. *Нефтехимия*. 34(6), 483-502.

Большев Л.Н., Смирнов Н.В. (1983) *Таблицы математической статистики*. М.: Наука, 416 с.

Галимов Э.М., Камалеева А.И. (2015) Источник углеводородов супергигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан) – приток из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? *Геохимия*. (2), 103-122.

Galimov E.M., Kamaleeva A.I. (2015) Source of hydrocarbons in the supergiant Romashkino oilfield (Tatarstan): recharge from the crystalline basement or source sediments?" *Geochem. Int.* **53**(2), 95-112.

Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2007) Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана. *Нефтехимия*. **47**(6), 422-431.

Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2005) Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ-биомаркерам). *Геохимия*. (11), 1208-1223.

Gordadze G.N., Tikhomirov V.I. (2005) Geochemical Characteristics of Oils and Dispersed Organic Matter from the Rocks of the Central Volga–Ural Basin: Hydrocarbon Biomarker Data. *Geochem. Int.* **43**(11), 1108-1123.

Каткова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романов Г.В., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Храмова Э.В. (2004) Закономерности состава и распределения углеводородов – биомаркеров в нефтях и битумоидах Бавлинской площади Южно-Татарского свода. *Нефтехимия*. **44**(6), 440-448.

Каюкова Г.П., Миннегалиева А.М., Романов А.Г., Киямова А.М., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Нечитайло Г.С. (2006) Дифференциация нефтей Ромашкинского месторождения по биомаркерным параметрам. *Нефтехимия*. **46**(5), 341-351.

Киселева Ю.А., Можегова С.В. (2012) Генетические группы нефтей центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и их генерационные источники. *Нетфегазовая геология. Теория и практика*. **7**(5), 1-16.

Киселева Ю.А., Жеглова Т.П., Дахнова М.В., Можегова С.В., Назарова Е.С., Нечитайло Г.С. (2017) Роль доманиковых отложений в формировании залежей нефти в центральных районах Волго-Уральской НГП (Бузулукская впадина). *Геология и геофизика*. **58**(3–4), 384-397.

Ларочкина И.А. (2008) Геологические основы поисков и разведки нефтегазовых месторождений на территории республики Татарстан. Казань. ООО ПФ "Гарт". 210 с.

Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник. (Под ред. Максимова С.П.) (1987) В 2-х тт. М. "Недра". Т. 1. Европейская часть СССР. 358 с.

Нефтегазоносность республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений (Под ред. Муслюмова Р.Х.). (2007) Казань. Фэн, Т. 1. 524 с.

Орлов А.И. (2007) *Прикладная статистика. Учебник для вузов*. М.: "Экзамен". 672 с.

Смирнов М.Б. (2013) Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. ИНХС РАН. М. 162 с. http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part3.pdf

Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. (2015) Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР. *Нефтехимия*. **55**(6), 473-486.

Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А., Полудеткина Е.Н. (2016) Взаимосвязи основных измеряемых методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского НГБ. *Нефтехимия*. **56**(4), 315-325.

Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н. (2018) Характеристика источников нефтей Ромашкинского месторождения по результатам изучения состава насыщенных и ароматических биомаркеров. *Геохимия*. (2), 175-184.

Smirnov M.B., Poludetkina E.N. (2018) Characteristics of Sources of Oils of Romashkino Field by Composition of Saturated and Aromatic Biomarkers. *Geochem. Int.* **56**(2), 162-170.

Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Борисов Р.С., Полудеткина Е.Н. (2018а.) Характеристика органического вещества доманикоидных отложений верхнего девона северных и центральных районов Волго-Урала по составу насыщенных биомаркеров. *Геохимия,* (8), 774-790.

Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Borisov R.S., Poludetkina E.N. (2018a) The Characteristics of the Organic Matter of the Upper Devonian Domanik-Type Deposits in the Northern and Central Regions of the Volga-Ural Basin According to Saturated Biomarkers Composition. *Geochem. Int.* **56**(8), 812-827.

Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2018б) Выявление генетической неоднородности нефтей Татарстана на основании данных о составе алкилзамещенных ароматических соединений. *Геология и геофизика*. **59**(9), 1418-1430.

Смирнов М.Б., Фадеева Н.П. (2019) К вопросу об информативности масс-спектральных диагностических отношений и критериев на их основе для проверки геохимических гипотез. *Масс-спектрометрия*. **16**(1), 73-78.

Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Тухватуллина А.З., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Круглов М.П. (2012) Состав нефтей в карбонатных пластах верейских и башкирских отложений Аканского месторождения республики Татарстан. *Нефтехимия*. **52**(4), 243-248.

Aizenshtat Z., Feinshtein S., Miloslavski I., Yakubson Z., Yakubson C.I. (1998) Oil-oil correlation and potential source rocks in the Tatarian and Perm basin, Russia. *Organic Geochemestry*. **29**(1–3), 701-712.

Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. (2005) *The Biomarker Guide* Second edition. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. – Cambridge University Press. 1029 p.

ГЕОХИМИЯ, 2021, том 66, № 5, с. 450–456

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПРИМЕНЕНИЕ ^{137}Cs ПРИ ОЦЕНКЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЕРМИКУЛИТА В ПАХОТНЫХ ПОЧВАХ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РФ

© 2021 г. И. В. Коноплева[a, *], А. А. Забежайлова[b]

[a] Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

[b] Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии, Киевское шоссе, 109-й км, Обнинск, 249032 Россия

*e-mail: konopleva@geokhi.ru

Поступила в редакцию 06.11.2019 г.
После доработки 04.12.2019 г.
Принята к публикации 24.12.2019 г.

В настоящее время важнейшей особенностью почвообразования является воздействие человека на естественный почвообразовательный процесс. При интенсивном ведении агропроизводства активно протекают процессы выветривания и трансформации глинистых минералов, унаследованных от породы, в которых содержатся основные запасы доступного растениям калия. Надежным диагностическим критерием обеднения почв калием является положительный баланс вермикулита и, поэтому, для регулирования почвенного плодородия необходим мониторинг содержания этого минерала. В настоящей работе предложен простой быстрый количественный метод определения вермикулита в почвах. В основу метода положено свойство селективной адсорбции и фиксации ионов Cs^+ глинистыми минералами с кристаллической решеткой типа 2:1. Процедура включает в себя процесс насыщения почвенного обменного комплекса ионами Cs^+, меченного радиоизотопом. Для этого образец почвы подвергается промыванию раствором CsCl, содержащим в качестве метки ^{137}Cs в следовой концентрации. После высушивания образца в печи при 110°C, приводящего к фиксации в кристаллической решетке части Cs^+, обменный Cs^+ замещается на ионы NH_4^+. Активность фиксированного ^{137}Cs определяется методом гамма-спектрометрии. С учетом известного соотношения изотопов $Cs^+/^{137}Cs$, содержание вермикулита рассчитывается из отношения количества фиксированного Cs^+ к внутрислоевой обменной емкости вермикулита, принятой равной 154 мг-экв/100 г. Методом фиксации Cs, меченного ^{137}Cs, проведено определение содержания вермикулита в образцах пахотных почв, отобранных в различных климатических зонах европейской части РФ. В ряду исследованных почв наименьшее содержание вермикулита наблюдалось в дерново-подзолистой почве (2.3 г/кг), наибольшее – в черноземах (26.9–28.6 г/кг). Показано, что вермикулит присутствует и в крупнодисперсных фракциях почв (с размером частиц >1 мкм). Среди всех образцов почв наибольшее содержание вермикулита в крупных фракциях обнаружено в песчаной дерново-подзолистой почве (20.8% от общего содержания), в суглинистых и глинистых почвах эта величина варьирует в пределах 2.1–5.4.0%.

Ключевые слова: почва, вермикулит, глинистые минералы, фиксация цезия, радиоцезий

DOI: 10.31857/S0016752521050034

ВВЕДЕНИЕ

Современное сельскохозяйственное использование почв приводит к существенным изменениям их состава и свойств. При интенсивном ведении традиционного агропроизводства, а также при биоорганическом земледелии активно протекают процессы выветривания и трансформации минералов илистой фракции, что приводит к деградации почв. Наиболее широко распространенным в почвах процессом трансформационных изменений является превращение слюд в лабильные минералы. Примером деградации может служить ряд превращений глинистых минералов с кристаллической решеткой 2 : 1: иллит → смешаннослойный иллит-вермикулит → вермикулит → → монтмориллонит.

Иллит и продукты его выветривания представляют собой слоистые силикаты, образованные слоями кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров, и имеющих в кристаллической решетке изоморфные замещения катионов Si^{4+} и Al^{3+} на катионы меньшего

заряда. В результате такого замещения внутри решетки формируется отрицательный заряд, компенсирующийся ионами K^+ (частично NH_4^+), расположенными в гексагональных пустотах тетраэдрических слоев двух смежных пакетов. В результате между пакетами возникает весьма прочная связь. Однако, благодаря процессам выветривания (вымывания), решетка глинистого минерала теряет межслоевой K^+ на концах слоев. Выход K^+ из межпакетного пространства приводит к появлению отрицательного поверхностного заряда, взаимному отталкиванию и расширению 2-х соседних слоев на их концах (Jackson, 1963). Сорбционные места, расположенные на расширенных краевых участках межпакетных пространств слоистых глинистых минералов, характеризуются высокой селективностью по отношению к K^+, NH_4^+, Rb^+ и, в особенности, Cs^+ (Brouwer et al., 1983). Эти ионы, имеющие низкие энергии гидратации и маленький гидратированный радиус легко проникают в расширенные концы слоев минералов, легко теряют гидратационную воду и адсорбируются на расположенных там селективных сорбционных местах. Если достаточное количество ионов адсорбируется на селективных местах клиновидной зоны, заряд внутренних поверхностей нейтрализуется, снижая силы отталкивания между расширенными слоями минерала. Селективная адсорбция дегидратированного катиона индуцирует схлопывание (коллапс) соседних слоев и фиксирует этот катион внутри близкой по размеру гексагональной полости базальной кислородной плоскости кристаллической решетки (Page, Baver, 1940; Sawhney, 1972). Радиус этих полостей составляет около 1.4 Å. Почти такой же радиус имеет ионы NH_4^+ (1.43 Å) и K^+ (1.33 Å). Катионы несколько большего размера, Cs^+ (1.69 Å) и Rb^+ (1.48 Å), как полагают, “впрессовываются” в гексагональные пустоты в результате поляризации электронной оболочки (Van der Marel, 1954). Ионы Cs^+ и Rb^+, имеющие более низкую энергию гидратации, чем K^+ (Некрасов, 1973), адсорбируются и фиксируются сильнее. Однозарядные катионы, характеризующиеся низкой энергией гидратации, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+ вызывают межслойный коллапс и фиксацию. Заряд слоя минерала также влияет на степень катионной фиксации. Энергия взаимодействия катиона, помещенного в гексагональную полость с отрицательными зарядами решетки, зависит от местонахождения зарядов. Заряды тетраэдрического слоя, находящиеся ближе к катиону в гексагональной плоскости, чем заряды октаэдрического слоя, взаимодействуют с катионом сильнее (Bouabid et al., 1991). В соответствии с этим наибольшая фиксация наблюдается у иллита, имеющего наибольшую степень замещения в тетраэдрическом слое (De Koning et al., 2007). Меньшая степень фиксации наблюдается у монтмориллонита, у которого изоморфное замещение в большей степени происходит в октаэдрическом слое (Šucha, Širáňová, 1991; Feng et al., 2003; Ohnuki, Kozai, 2013). Вермикулит занимает промежуточное положение.

Вермикулит и монтмориллонит относятся к лабильным силикатам. Особенностью их кристаллической структуры является то, что при увлажнении в их межпакетные пространства может входить вода, вызывая их расширение (с 10 до 15–21 Å) и в них проникают ионы K^+. В межпакетном пространстве катионы K^+ лишаются гидратной оболочки и занимают гексагональные ячейки кремнекислородных тетраэдров и благодаря электростатическому взаимодействию с атомами кислорода, стягивают пакеты, что приводит к построению иллит-подобной структуры. Особенностью структуры вермикулита является то, что фиксация однозарядных слабогидратированных катионов встречается как в межслоевом пространстве, так и на краевых расширенных концах (Fan et al., 2014).

Таким образом, области в кристаллической структуре слоистых глинистых минералов, в которых возможна фиксация однозарядных катионов, можно назвать “вермикулитовыми местами”.

Присутствие иллита и продуктов его выветривания в составе минеральной фракции почв приводит к тому, что часть вносимого в почву с удобрениями калия оказывается прочно связанным в его кристаллической решетке (Ross et al., 1985; Simonsson et al., 2007).

Естественные природные процессы увлажнения-высушивания способствуют усилению фиксации (Badraouri, Bloom, 1989). Фиксация носит обратимый характер. Интенсивное орошение и корневое поглощение сельскохозяйственных растений приводит к удалению калия из почвенного раствора и в результате ремобилизации (процесса обратного фиксации) калий из необменных мест переходит в обменную и водорастворимую формы (Rahmatullah et al., 1994). Длительное потребление межпакетного калия при его дефицитном балансе в агроценозе приводит к значительному изменению состава, а, следовательно, и свойств почвенных минералов (Møberg, Nilson, 1983; Hartemink, 1997; Simonsson et al., 2009).

При интенсивном ведении агропроизводства для стабилизации калийного режима и обеспечения сбалансированного минерального питания сельскохозяйственных растений возникает задача контроля степени выветривания глинистых минералов. Надежным диагностическим критерием обеднения почв калием является положительный баланс “вермикулитовых мест”.

Способы определения вермикулита в глинах и почвах

Под вермикулитом подразумеваются “вермикулитовые места”, расположенные в расширенных краевых участках межпакетных пространств и внутри кристаллической решетки слоистых глинистых минералов.

Известен рентгенодифракционный способ определения глинистых минералов в почвах (Moore, Reynolds, 1997; Соколова и др., 2005). Анализ проводят в илистой фракции, которую выделяют из почвы методом седиментации. Далее из образца удаляют карбонаты, ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}. Для разрушения органического вещества (ОВ) образец илистой фракции обрабатывают H_2O_2, а затем помещают в диализные ячейки, где одну часть насыщают ионами K^+, вторую – ионами Mg^{2+}. Проводят рентген-дифрактометрическую съемку образцов в исходном состоянии и после 2-часового прокаливания при 350°C. Для проведения анализа пробу, насыщенную глицерином, помещают на пути монохроматического рентгеновского луча, а затем измеряют интенсивность излучения, отраженного под разными углами. Для расшифровки рентген-дифрактограмм используют специальные таблицы.

Недостатком способа рентгеновской дифракции является: 1) длительность процесса; 2) неполное измерение вермикулитовых мест, поскольку исключается минеральная фракция больших по размеру частиц (>1 мкм), которые также содержат сорбционные места; 3) затруднено измерение вермикулитовых мест в смешаннослойных структурах.

В работе (Alexiades, Jackson, 1965) был впервые предложен количественный метод определения глинистого минерала, основанный на свойстве вермикулита фиксировать K^+ в кристаллической решетке. В этом методе количество вермикулита в илистой фракции почв рассчитывают как разность между емкостью катионного обмена (ЕКО) образца, насыщенного Ca^{2+}(Ca^{2+}ЕКО) и емкостью катионного обмена образца, насыщенного K^+(K^+ ЕКО), после его нагревания при 110°C. Для насыщения образцов используют раствор 0.5 н CaOAc и 0.5 н KOAc, для вымывания обменного Ca^{2+}-раствор 1 н MgOAc, обменного K^+- 1 н раствор NH_4OAc (pH 7). Содержание избыточных катионов Ca^{2+} и K^+ в растворах определяют методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Расчет процентного содержания вермикулита (*Vr*) основан на разнице Ca^{2+} и K^+ емкости катионного обмена (выраженной в мг-экв/100 г) и внутрислоевой обменной емкости вермикулита, принятой равной 154 мг-экв/100 г:

$$\% \, Vr = \frac{Ca^{2+}ЕКО - K^{+}ЕКО}{154} \times 100. \qquad (1)$$

Недостатком метода является длительность процесса, занимающего недели времени за счет предварительной подготовки образца: удаления ОВ химическим окислением с последующим фракционированием частиц и выделением илистой фракции.

В работе (Coffman, Fanning, 1974) метод K^+-фиксации был применен для определения вермикулита во всей почве. Предложенная модификация позволила сократить время анализа. Было показано, что органическое вещество и гидроксиды железа, присутствующие в почве, не влияют на результат. В работе была выявлена необходимость проводить анализ не только ила почв, но и крупных фракций, так как в минералах этих фракций также были обнаружены вермикулитовые места. Недостатком этого метода, как и предыдущего, является то, что результат рассчитывают как разницу измерений двух больших величин, что снижает точность определения.

Известен метод определения содержания вермикулита в почве, включающий процесс насыщения почвенного обменного комплекса ионами Rb^+ (Ross et al., 1989). Сущность метода состоит в процедуре фиксации Rb^+, когда обменный Rb^+ из образца глинистой фракции почвы, насыщенного Rb^+ и подвергнутого нагреванию, вымывается ионами NH_4^+. Образец растворяют смесью HNO_3–HF–$HClO_4$ и фиксированный Rb^+ определяется методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Так как Rb^+ определяется непосредственно в пробе, метод является более точным по сравнению со способами, основанными на фиксации K^+. Метод включает в себя предварительную подготовку почвы: удаление органического вещества посредством NaOCl и разделение минеральной составляющей по фракциям методом седиментации. Анализ проводят в илистой фракции (<2 мкм). Недостатком метода является неполное измерение вермикулитовых мест, поскольку исключается минеральная фракция больших по размеру частиц (>2 мкм), которые также содержат сорбционные места, способные фиксировать однозарядные катионы внутри кристаллической решетки. Способ является многостадийным и включает длительные по времени операции выделения илистой фракции.

Целью настоящей работы была разработка более точного, несложного в исполнении и ускоренного количественного метода определения вермикулита в почве. Под вермикулитом в настоящей работе подразумеваются “вермикулитовые места” в концевых клиновидных областях межпакетных пространств иллит-подобных структур и внутри кристаллической решетки вермикулита, высокозарядного монтмориллонита и смешаннослойных структур, попадая в которые калий пере-

ходит в необменное (фиксированное) состояние в результате коллапса.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения исследования были выбраны образцы из коллекции зональных пахотных почв европейской части РФ, куда входили почвы различного генезиса и гранулометрического состава. Образцы почв были отобраны из верхнего пахотного горизонта глубиной до 20 см. Из почв предварительно механическим путем удаляли неразложившиеся органические остатки. Почвы высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, размалывали и просеивали через сито с диаметром отверстий 2 мм.

Физико-химический анализ проводили согласно общепринятым методикам химического анализа (Аринушкина, 1970): pH – потенциометрически, органическое вещество (гумус) – методом мокрого озоления смесью $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4. Обменные катионы почв определялись в экстрактах 1 М NH_4OAc методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10.

Из почв была выделена илистая фракция (<1 мкм) седиментационным методом (Практикум по почвоведению, 1980). Минералогический состав ила исследовали методом рентгендифрактометрии. Экспериментальные условия анализа описаны в работе Соколовой с соавторами, 2010.

Определение содержания вермикулита в почвах методом фиксации Cs, меченного ^{137}Cs. Метод основан на свойстве селективной адсорбции и фиксации глинистыми минералами типа 2 : 1 ионов Cs^+ и применен для цельных почв, без разделения на гранулометрические фракции. В методе также может быть использован радиоизотоп ^{134}Cs.

Образец почвы (~1 г) подвергали 3-х кратному промыванию 10 мл 0.5 М раствора CsCl, содержащим в качестве метки ^{137}Cs. Удельная активность раствора промывки CsCl составляла ≈800 МБк/л. Образец почвы помещали в центрифужную пробирку, заливали 10 мл 0.5 М раствора CsCl, меченного ^{137}Cs, оставляли на 15–30 мин, периодически перемешивая. Разделение фаз проводили центрифугированием. Образец выдерживали в течение ночи в печи при 110°С. После высушивания образца обменный Cs^+ замещали на ионы NH_4^+ 4-х кратным промыванием 10 мл 1 М раствором NH_4OAc. Активность фиксированного в кристаллической решетке ^{137}Cs определяли гамма-спектрометрическим методом, используя HPGe детектор GEM-1200 с многоканальным анализатором спектра IN-1200. С учетом известного соотношения стабильного и радиоактивного изотопов Cs^+, содержание вермикулита рассчитывается из отношения количества фиксированного Cs^+ (мг-экв/100 г) к внутрислоевой обменной емкости вермикулита. Формула расчета выглядит как: [*Vr*] г/кг почвы = [Cs]/0. 154.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Почвы, отобранные для исследования, характеризуются высокой вариабельностью почвенных свойств: pH, содержания обменных катионов K^+ и Ca^{2+}, емкости катионного обмена, содержания органического вещества (табл. 1). На юге лесной зоны европейской части РФ наиболее распространены *дерново-подзолистые почвы.* Они характеризуются низким pH, малым содержанием гумуса и ила, низким значением ЕКО. *Светло-серые лесные почвы* сформированы в лесостепной зоне, почвообразующими породами служат преимущественно покровные лёссовидные суглинки. Почвы морфологически близки к дерново-подзолистым, также имеют кислую реакцию (pH 5.4), обеднены органическим веществом и илистой фракцией. *Черноземы* распространены в степной и лесостепной зоне суббореального пояса, сформированы на лёссах и лёссовидных суглинках. Характеризуются большими запасами ОВ, минералогический состав обогащен тонкой дисперсной фракцией. *Каштановые почвы* формируются в аридном климате степей на лёссовидных карбонатных суглинках, имеют относительно низкое содержание ОВ (в сравнении с черноземами), щелочную реакцию (pH 7.4), обогащены илистой фракцией.

Содержание ила обычно колеблется от нескольких процентов в почвах легкого гранулометрического состава до 20–40% в суглинистых и глинистых почвах. В ряду исследованных почв содержание илистой фракции изменялось от 3.6% в дерново-подзолистой почве до 35.9% в типичном черноземе.

Результаты рентгенодифракционного анализа показали, что иллит является преобладающим минералом тонкодисперсной фракции во всех изученных образцах почв (табл. 2). Доля иллита в составе илистой фракции варьировала от 48 до 59%, доля лабильных минералов менялась в пределах 22–31%. Лабильные минералы не регистрировались в виде индивидуальных фаз и представлены пакетами смешаннослойных структур: иллит-монтмориллонитовых или иллит-вермикулитовых образований.

Результаты определения вермикулита в почвах методом фиксации Cs, меченного ^{137}Cs, представлены в табл. 3. В ряду исследованных почв наименьшее содержание вермикулита наблюдалось в дерново-подзолистой почве (2.3 г/кг), а в черно-

Таблица 1. Классификация, место отбора и физико-химические характеристики почв

Образец почвы	Тип, подтип почвы, место отбора	Гранулометрический состав	pH_{KCl}	Илистая фракция, %	ОВ, %	Обменные катионы				ЕКО
						K	Ca	Mg	$H_г$	
						мг-экв /100 г				
Sp	Дерново-подзолистая (Брянская обл.)	Песчаная	5.8	3.6	1.8	0.37	4.8	1.3	2.96	9.4
Lgf	Светло-серая лесная (Орловская обл.)	Легкосуглинистая	5.4	14.0	0.6	0.45	5.2	1.2	2.30	9.2
Lch_K	Выщелоченный чернозем (Курская обл.)	Среднесуглинистая	5.5	18.5	2.1	0.51	23.3	3.7	4.85	32.4
Lch_T	Выщелоченный чернозем (Тульская обл.)	Среднесуглинистая	5.6	18.9	1.6	0.37	22.5	4.2	2.88	30.0
Pch	Оподзоленный чернозем (Курская обл.)	Среднесуглинистая	6.9	21.2	1.6	0.46	28.7	2.0	0.64	31.8
Och	Обычный чернозем (Воронежская обл.)	Глинистая	6.0	29.6	2.8	0.66	26.6	5.4	3.53	36.2
Tch	Типичный чернозем (Воронежская обл.)	Глинистая	6.2	35.9	2.8	0.76	28.4	4.7	2.96	36.8
Chn	Каштановая (Ростовская обл.)	Глинистая	7.4	30.7	1.8	1.04	24.9	6.2	0.29	32.4

Примечания. $H_г$ – гидролитическая кислотность; ЕКО – емкость катионного обмена.

Таблица 2. Минералогический состав илистой фракции почв

Образец почвы	Каолинит + хлорит	Иллит	Лабильные силикаты
	% от суммы трех компонентов в иле		
Sp	Не опр	Не опр	Не опр
Lgf	23	55	22
Lch_K	18	59	23
Lch_T	20	49	31
Pch	19	55	26
Och	15	57	28
Tch	18	51	31
Chn	22	48	30

Примечания. “Не опр” – не определяли.

Таблица 3. Содержание вермикулита в почве и крупных фракциях почв (с размером частиц от 1 до 2000 мкм)

Образец почвы	Содержание вермикулита*, г/кг	Содержание вермикулита в крупных фракциях почв, *f*%**
Sp	2.3	20.8
Lgf	7.0	5.4
Lch_K	21.2	4.0
Lch_T	16.8	4.0
Pch	17.8	3.5
Och	28.6	2.5
Tch	26.9	2.1
Chn	20.3	2.4

* Среднее значение 2-х измерений.
** Рассчитано по формуле: $f = 0.591 \times 10^2/0.789[Clay]$.

земах различных подтипов количество этого минерала изменялось от 16.8 до 28.6 г/кг.

Уместно предположить, что количество вермикулита в почвах тесно связано с содержанием в ней минеральной тонкодисперсной фракции. Для проверки этой связи был проведен анализ данных, который выявил достоверную положительную корреляцию между количеством вермикулита в почве и содержанием в ней илистой фракции ($r = 0.902$, $p < 0.05$, рис. 1). Уравнение корреляции имеет следующий вид:

$$[Vr]\,\text{г/кг} = 0.789[Clay]\% + 0.591, \qquad (2)$$

где: $[Vr]$ – содержание вермикулита, $[Clay]$ – % содержание илистой фракции в почве. Корреляционное уравнение (2) позволяет рассчитать содержание вермикулита в составе крупнодисперсной фракции почв (с размером частиц от 1 до 2000 мкм). Эта величина выражена отношением свободного члена к произведению коэффициента уравнения корреляции и % содержания илистой фракции в почве.

Расчеты показали, что относительное содержание вермикулита в крупнодисперсных фракциях среднесуглинистых и глинистых почв (черноземов и каштановой) было незначительным и варьировало в пределах 2.1–4.0% (табл. 3). В легкосуглинистой почве (светло-серой лесной) эта величина составляла 5.4%. Доля вермикулита в крупных фракциях песчаной почвы (дерново-подзолистой) была более существенной и составляла 20.8% от его общего содержания в почве. Очевидно, что присутствие вермикулита в крупнодисперсных фракциях

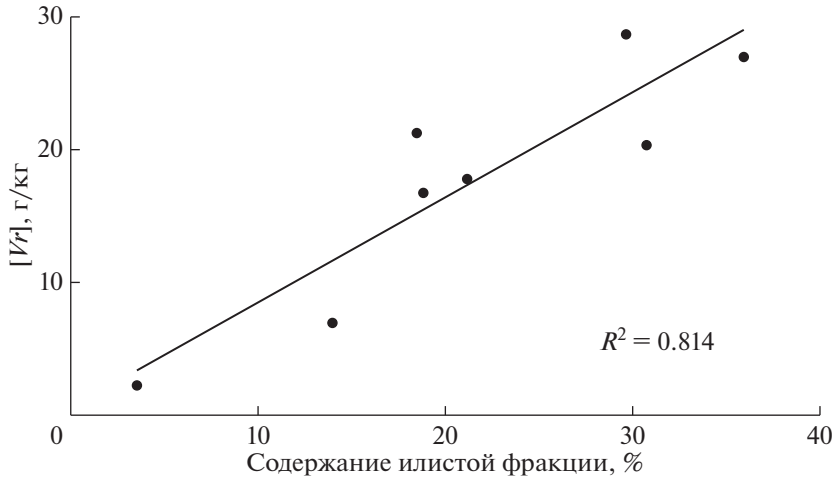

Рис. 1. Корреляция содержания вермикулита (*Vr*) с количеством илистой фракции в почвах.

дерново-подзолистых, и близких к ним по гранулометрическому составу, почв необходимо учитывать при его количественном определении.

Предложенный метод позволяет вести контроль степени выветривания слоистых глинистых минералов почв в процессе агропроизводства. По содержанию вермикулита может быть проведена оценка калийных запасов пахотных почв, что дает возможность рассчитать оптимальные дозы и сроки внесения калийных удобрений. Такие расчеты наиболее актуальны для легких по гранулометрическому составу почв с низким содержанием органического вещества, на которых наблюдается значительный вынос калия урожаем сельскохозяйственных растений и вымывание с инфильтрационными водами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый способ оценки содержания вермикулита в почвах методом фиксации Cs^+, меченного ^{137}Cs. Преимущество предлагаемого метода по сравнению с описанными в литературе: 1) значительное снижение времени и трудоемкости процесса, 2) повышение точности определения за счет того, что анализ проводится в цельной почве, тем самым учитывается вклад крупнодисперсных фракций, где также присутствуют “вермикулитовые места”.

Проведено определение содержания вермикулита в образцах пахотных почв, отобранных в различных климатических зонах европейской части РФ. Показано, что доля вермикулита в крупных фракциях песчаной дерново-подзолистой почвы составляет 20.8% от его общего содержания, а в суглинистых и глинистых почвах варьирует в пределах 2.1–5.4%.

Метод позволяет вести мониторинг изменения состава глинистых минералов почв в результате естественного и антропогенного воздействия.

Авторы выражают благодарность д. б. н. Н.И. Санжаровой за предоставленные образцы почв и полезные обсуждения, д. б. н. Т.А. Соколовой и сотрудникам кафедры химии почв факультета почвоведения МГУ им. Ломоносова за проведение минералогического анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аринушкина Е.В. (1970) *Руководство по химическому анализу почв.* М.: МГУ, 488 с.

Некрасов Б.В. (1973) *Основы общей химии. Т.I. М.*: Химия, 210 с.

Практикум по почвоведению (под ред. И.С. Кауричева) (1980) М.: Колос, 273 с.

Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. (2005) Глинистые минералы в почвах. Тула: Гриф и К, 336 с.

Соколова Т.А., Зайдельман Ф.Р., Гинзбург Т.М. (2010) Состав глинистых минералов черноземовидных почв мезопонижений севера лесостепи Европейской России. *Почвоведение.* (1), 87-96.

Alexiades C.A., Jackson M.L. (1965) Quantitative determination of vermiculite in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **29**, 522-527.

Badraouri M., Bloom P.R. (1989) The effects of wetting and drying cycles, temperature and extracting solutions on measured potassium fixation in soils of two regions of Morocco. *Comm. in Soil Sci. and Plant Anal.* **20**(13–14), 1353-1375.

Bouabid R., Badraoui M., Bloom P.R. (1991) Potassium fixation and charge characteristics of soil clays. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **55**, 1493-1498.

Brouwer E., Baeyens B., Maes A., Cremers A. (1983) Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.* **87**, 1213-1219.

Coffman C.B., Fanning D.S. (1974) ‘Vermiculite’ determination on whole soils by cation exchange capacity methods. *Clay and Clay Miner.* **22**, 271-283.

De Koning A., Konoplev A.V., Comans R.N.J. (2007) Measuring the specific caesium sorption capacity of soils, sediments and clay minerals. *Appl. Geochem.* **22**(1), 219-229.

Fan Q., Yamaguchi N., Tanaka M., Tsukada H., Takahashi Y. (2014) Relationship between the adsorption species of cesium and radiocesium interception potential in soil sand minerals: an EXAFS study. *J. Environ. Radioact.* **138**, 92-100. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.08.009

Feng K., Wang X.L., Wnag X.Z., Tang Y. (2003) Relationship between 2 : 1 mineral structure and the fixation and release of cations. *Pedosphere.* **13**, 81-86.

Hartemink A.E. (1997) Soil fertility decline in some major soil groupings under permanent cropping in Tanga Region, Tanzania. *Geoderma.* **15**, 215-229.

Jackson M.L. (1963) Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and Clay Miner.* **11**, 29-46.

Moore D.M., Reynolds R.C. (1997) *X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals.* Oxford, N.Y.: Oxford University Press. 378 p.

Møberg J.P., Nilson J.D. (1983) Mineralogical changes in soils used for potassium-depletion experiments for some years in pots and in field. *Acta Agric. Scand.* **33**, 21-27.

Ohnuki T., Kozai N. (2013) Adsorption behavior of radioactive cesium by non-mica minerals. *J. Nucl. Sci. Technol.* **50**, 369-375.

Page Y.B., Baver L.D. (1940) Ionic size in relation to fixations by colloidal clay. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **4**(2), 150-160.

Rahmatullah B., Shaikh Z., Gill M.A., Salim M. (1994) Bioavailable potassium in riverbed sediments and release of interlayer potassium in irrigated arid soils. *Soil Use and Manag.* **10**, 43-46.

Ross G.J., Phillips P.A., Culley J.L.R. (1985) Transformation of vermiculite to pedogenic mica by fixation of potassium and ammonium in a six-year field manure application experiment. *Can. J. Soil Sci.* **65**, 599-603.

Ross G.J., Schuppli P.A., Wang C. (1989) Quantitative determination of vermiculite by a Rubidium fixation method. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 1588-1589.

Sawhney B.L. (1972) Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays and Clay Miner.* **20**, 93-100.

Simonsson M., Andersson S., Andrist-Rangel Y., Hillier S., Mattsson L., Öborn I. (2007) Potassium release and fixation as a function of fertilizer application rate and soil parent material. *Geoderma.* **140**, 188-198.

Simonsson M., Hillier S., Öborn I. (2009) Changes in clay minerals and potassium fixation capacity as a result of release and fixation of potassium in long-term field experiments. *Geoderma.* **151**, 109-120. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.018

Šucha V., Širáňová V. (1991) Ammonium and potassium fixation in smectite by wetting and drying. *Clays and Clay Miner.* **39**, 556-559.

Van der Marel. H.W. (1954) Potassium fixation in Dutch soils: mineralogical analyses. *Soil Sci.* **78**(3), 163-166.

ГЕОХИМИЯ, 2021, том 66, № 5, с. 457–463

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К РЕКОНСТРУКЦИИ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ СРЕДНЕУРАЛЬСКОЙ ЧАСТИ УРАЛЬСКОГО ОРОГЕНА НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ ПО ДАННЫМ ГЕОХИМИИ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

© 2021 г. А. В. Маслов[a, b, *], Г. А. Мизенс[a, **], Л. В. Бадида[a, ***], М. Т. Крупенин[a, ****]

[a] Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

[b] Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

*e-mail: amas2004@mail.ru

**e-mail: mizens@igg.uran.ru

***e-mail: kokshina.lv@gmail.com

****e-mail: krupenin@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 27.02.2020 г.
После доработки 01.07.2020 г.
Принята к публикации 01.07.2020 г.

Предуральский прогиб представляет собой классическую краевую структуру, расположенную на форланде позднепалеозойского Уральского орогена. В пределах прогиба выделяется ряд впадин/седиментационных ванн. В статье проанализированы особенности распределения РЗЭ и Th в глинистых породах среднего карбона и нижней перми Юрюзано-Сылвинской впадины. Она, как и другие подобные ей структуры прогиба, выполнена разнообразными ассоциациями обломочных и глинистых пород первого седиментационного цикла, сформированными в результате размыва орогена. На диаграммах $(La/Yb)_N$–Eu/Eu* и $(La/Yb)_N$–Th как индивидуальные, так и средние фигуративные точки сосредоточены в поле значений, характерных для донных осадков устьевых частей современных рек, дренирующих вулканические провинции. Вероятно, это свидетельствует об однородном составе областей размыва на территории орогена в карбоне и ранней перми.

Ключевые слова: Предуральский прогиб, Юрюзано-Сылвинская впадина, глинистые породы, средний-верхний карбон, нижняя пермь, распределение редкоземельных элементов и Th

DOI: 10.31857/S0016752521050046

ВВЕДЕНИЕ

Значимая информация о характере водосборных территорий морских бассейнов может быть получена, в том числе и благодаря изучению распределения редкоземельных элементов в глинистых породах. Так, в работе (Bayon et al., 2015) показано, что особым образом (удаление нетерригенных носителей редкоземельных элементов посредством процедуры пошагового выщелачивания и др.) подготовленные пробы поверхностного слоя донных осадков (как алевритовой, так и пелитовой размерности) устьевых частей современных рек дают возможность выделить ряд категорий/классов последних в зависимости от размеров водосбора и переносимого реками осадочного материала: 1) осадки “крупных рек” (world’s major rivers), т.е. рек с площадью водосборного бассейна >100000 км^2; 2) осадки устьевых зон рек, дренирующих осадочные образования (rivers draining “mixed/sedimentary” formations); площадь водосборного бассейна таких водных артерий составляет <100000 км^2; 3) осадки устьев рек, питающихся продуктами размыва “магматических/метаморфических” террейнов (rivers draining “igneous/metamorphic” terranes); 4) осадки устьев рек, дренирующих вулканические провинции (rivers draining “volcanic” rocks).

Характер распределения точек состава донных осадков устьевых частей различных категорий рек показан на диаграммах $(La/Yb)_N$–Eu/Eu* и $(La/Yb)_N$–Th (рис. 1) (Маслов, Шевченко, 2019), где поля донных отложений крупных рек и рек, дренирующих осадочные образования, характеризуются примерно 60–80-процентным перекрытием, а поля донных осадков рек, питающихся продуктами размыва водосборов, сложенных, с одной стороны, магматическими и метаморфическими образованиями, а, с другой, – вулканическими породами, такого перекрытия не имеют.

Ранее (Маслов, 2019), с использованием этого подхода, мы проанализировали геохимические

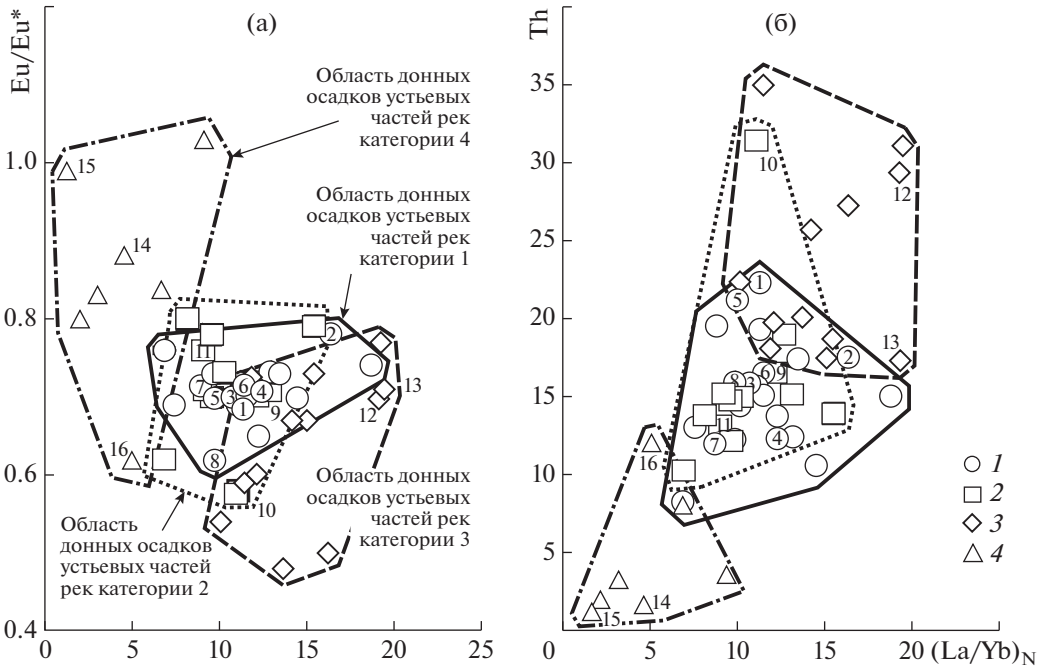

Рис. 1. Области распределения точек состава донных осадков устьевых частей различных категорий рек мира на диаграммах $(La/Yb)_N$–Eu/Eu* (а) и $(La/Yb)_N$–Th (б), по (Маслов, Шевченко, 2019). *1* – область донных осадков устьевых частей рек категории 1 (здесь и далее – типичные примеры по (Bayon et al., 2015): 1 – Амазонка; 2 – Конго; 3 – Миссисипи; 4 – Нил; 5 – Янцзы; 6 – Маккензи; 7 – Волга; 8 – Ориноко); *2* – то же рек категории 2 (9 – Сена; 10 – Мэклонг; 11 – Сефид Руд); *3* – то же рек категории 3 (12 – Карони; 13 – Аро); *4* – то же рек категории 4 (14 – Камчатка; 15 – Гленариф; 16 – Вайкато).

характеристики тонкозернистых обломочных и глинистых пород рифея Башкирского мегантиклинория (Южный Урал) и показали, что формирование их имело место под влиянием крупных речных систем (реки категории 1 по (Bayon et al., 2015)), на водосборах которых присутствовали разные, в том числе и осадочные, комплексы, и/или реки категории 2, во взвешенном материале которых преобладали продукты эрозии осадочных образований). Такой вывод сделан с учетом ряда допущений, а именно: 1) поля фигуративных точек составов донных отложений различных категорий современных рек на названных выше парных диаграммах можно “спроецировать” в геологическое прошлое; 2) распределение РЗЭ и Th в древних отложениях прибрежно-континентальных, прибрежно- и мелководно-морских обстановок не имело принципиальных отличий от того, что наблюдается сейчас; 3) можно абстрагироваться от эволюции геохимических характеристик комплексов пород, слагавших водосборы в докембрии и фанерозое[1].

Однако возникает вопрос – правомерны ли упомянутые допущения? Можно ли во всех случаях использовать указанные выше диаграммы с полями фигуративных точек состава взвеси современных рек различных категорий для реконструкции типов водосборов геологического прошлого или в силу ряда причин мы всегда будем иметь дело с отложениями, формирование которых происходило преимущественно под влиянием рек какой-то одной (например, первой или второй) категории/класса? Ниже мы попытаемся ответить на него на основе анализа геохимических характеристик глинистых пород одной из впадин позднепалеозойского Предуральского прогиба.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Предуральский прогиб представляет собой классическую предгорную (краевую) структуру, расположенную на форланде позднепалеозойского Уральского орогена. Он выполнен осадочным комплексом мощностью от 1–2 до 6–7 и более км (Мизенс, 1997а, 1997б). В пределах прогиба выделяется ряд впадин (с юга на север Актюбинская, Бельская, Юрюзано-Сылвинская, Соликамская, Верхнепечорская, Большесыньинская, Косью-Роговская, Коротаихинская и Карская) с несколько различающейся историей.

Наиболее полная характеристика литогеохимических особенностей обломочных пород Пре-

[1] Аргументы в пользу последнего допущения приведены в (Маслов, 2019).

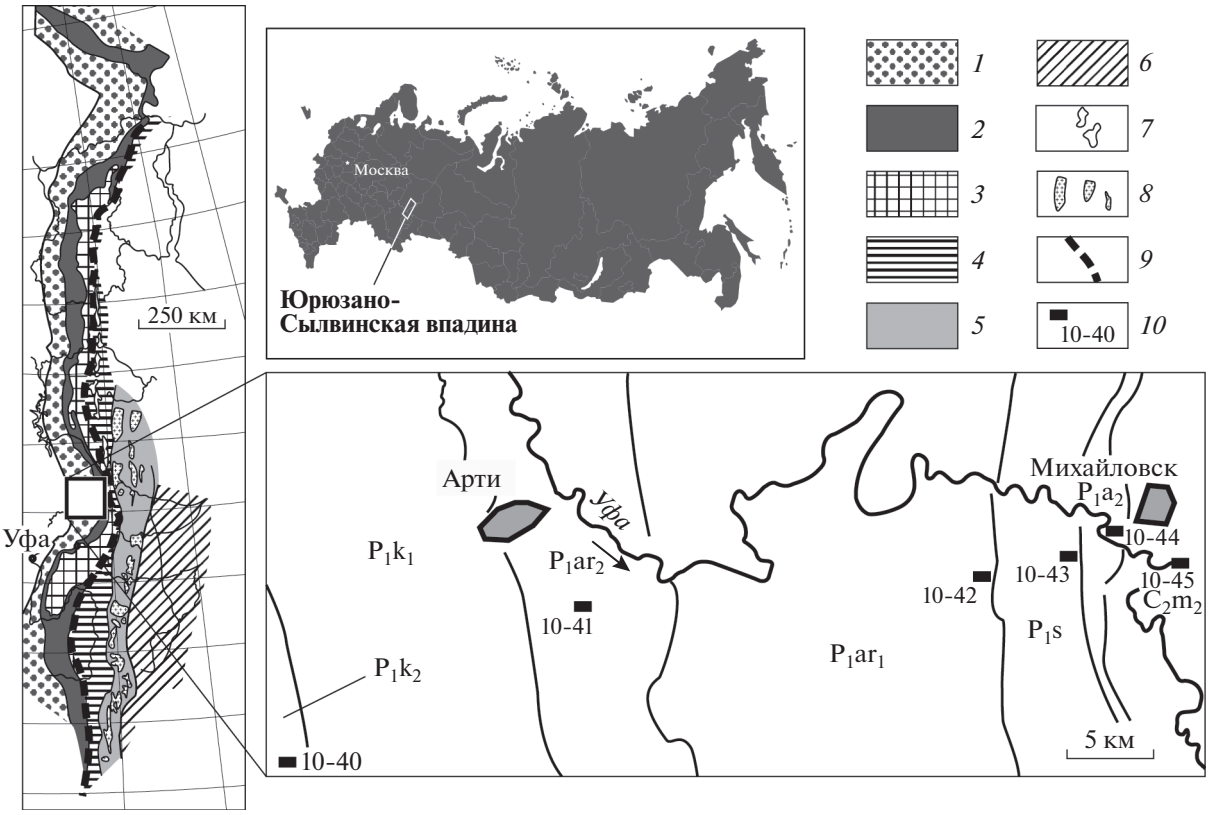

Рис. 2. Обзорные схемы и схема геологического строения Юрюзано-Сылвинской впадины Предуральского прогиба в бассейне верхнего течения р. Уфа (Маслов и др., 2015). Схема России заимствована с сайта https://sklyarov.studio/projects/vector-map-russia. *1* – Предуральский краевой прогиб; *2* – Западно-Уральская зона; *3* – Центрально-Уральская зона; *4* – Тагило-Магнитогорская мегазона; *5* – Восточно-Уральская зона; *6* – Зауралье; *7* – Платиноносный пояс; *8* – Главная гранитная ось; *9* – Главный Уральский разлом; *10* – обнажения и их номера. C_2m_1 – нижнемосковский подъярус; P_1a_2 – верхнеассельский подъярус; P_1s – сакмарский ярус; P_1ar_1 – нижнеартинский подъярус; P_1ar_2 – верхнеартинский подъярус; P_1k_1 – нижнекунгурский подъярус; P_1k_2 – верхнекунгурский подъярус.

дуральского прогиба имеется в настоящее время для Бельской и Юрюзано-Сылвинской впадин (Маслов и др., 2012, 2015; Мизенс, Маслов, 2014, 2015). При этом глинистые породы первой из них охарактеризованы по 66 образцам (47 из них отобраны из разрезов верхней перми и нижнего триаса), второй – по 52 образцам (все отобраны из разрезов московского, ассельского, сакмарского, артинского и кунгурского ярусов) (рис. 2).

В настоящей статье для анализа особенностей распределения РЗЭ и Th в глинистых породах использованы образцы из отложений среднего карбона и нижней перми[2] Юрюзано-Сылвинской впадины, поскольку они охватывают больший стратиграфический интервал и более равномерно по нему распределены. Данные о содержании La, Sm, Eu, Gd, Yb и Th в них (табл. 1) получены методом ИСП МС в Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург).

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ СТРОЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ЮРЮЗАНО-СЫЛВИНСКОЙ ВПАДИНЫ

Маркирующие начало развития Предуральского прогиба кремнисто-карбонатно-глинистые отложения в Юрюзано-Сылвинской впадине относятся к башкирскому ярусу среднего карбона. Они известны в верхнем течении рр. Уфа и Ай, а также в бассейнах рр. Сылва, Бисерть и Чусовая. Перекрывающие их обломочные отложения флишевой формации соответствуют началу формирования орогена на территории Урала. В Юрюзано-Сылвинской впадине наиболее ранние из них принадлежат к верхней части башкирского и низам московского яруса. В восточной части это проксимальные турбидиты (песчаники, конгломераты, аргиллиты). К западу они сменяются турбидитовыми фациями среднего конуса выноса. Турбидиты верхнего и среднего конуса характерны также для верхнего карбона и нижней перми.

[2] В настоящей публикации мы следуем стратиграфическим разбивкам, принятым ко времени проведения IV Уральского стратиграфического совещания (Чувашов и др., 1990; Стратиграфические..., 1993), так как именно они положены в основу среднемасштабных геологических карт, которые использованы нами при опробовании разрезов верхнего палеозоя Юрюзано-Сылвинской впадины.

Таблица 1. Содержание ряда РЗЭ и Th в индивидуальных образцах глинистых пород среднего карбона и нижней перми Юрюзано-Сылвинской впадины, г/т

Ярус	№ образца	La	Sm	Eu	Gd	Yb	Th
Московский	10-45-11	14.37	3.72	0.98	3.59	2.33	5.65
	10-45-3	20.55	4.61	1.22	4.54	2.73	5.54
	10-45-10	22.83	5.17	1.35	4.87	3.03	5.45
	10-45-7	18.87	4.42	1.22	4.32	2.30	4.68
	10-45-1	25.96	5.74	1.49	5.62	3.23	6.87
Ассельский	10-44-9	12.69	2.52	0.71	2.67	1.47	1.76
	10-44-10	22.28	5.76	1.63	5.75	3.16	5.27
	10-44	14.38	2.91	0.87	3.01	1.50	1.27
	10-44-1	16.44	3.70	1.13	3.63	1.76	1.70
	10-44-12	20.09	5.17	1.46	4.89	2.69	3.99
	10-44-23	20.78	5.97	1.77	6.00	3.19	5.44
	10-44-11	19.03	5.19	1.55	5.22	2.71	4.59
Сакмарский	10-43	17.73	4.46	1.24	4.20	2.70	4.71
	10-43-4	17.84	3.91	1.04	3.69	2.24	5.16
	10-43-10	4.69	1.11	0.31	1.06	0.60	1.12
	10-43-12	19.77	4.59	1.21	4.18	2.38	4.89
	10-43-2	19.25	4.30	1.15	3.77	2.43	5.54
	10-43-13	17.78	4.69	1.26	4.61	2.66	4.99
	10-43-6	18.10	4.18	1.17	4.16	2.49	6.18
	10-43-11	20.48	4.91	1.37	4.86	2.63	4.69
Артинский	10-42-13	27.36	5.38	1.42	5.03	2.76	6.82
	10-42-21	18.92	4.31	1.20	4.17	2.47	4.28
	10-42-14	24.55	5.28	1.38	4.96	2.80	5.62
	10-42-10	20.40	4.25	1.05	3.86	2.09	5.08
	10-42-7	16.51	4.06	1.16	3.83	2.15	3.83
	10-42-5	23.15	4.80	1.28	4.16	2.27	5.14
	10-42-3	19.76	4.46	1.22	4.35	2.39	4.04
	10-42-23	32.34	7.38	1.95	6.75	3.13	7.37
	10-42-28	19.95	4.65	1.32	4.59	2.60	4.38
	10-42-12	21.85	4.57	1.22	4.15	2.06	5.26
	10-42-11	30.96	6.64	1.74	6.33	2.92	7.35
	10-41-11	25.44	4.91	1.33	4.39	2.77	7.34
	10-41-21	15.64	3.63	0.94	3.08	1.44	3.35
	10-41-11	15.78	3.57	1.00	3.33	1.73	3.71
	10-41-30	10.64	3.04	0.89	3.12	2.26	3.26
	10-41-7	13.66	3.90	1.00	3.88	2.39	4.25
	10-41-1	10.27	3.00	0.86	3.11	2.09	3.22
	10-41-14	19.29	4.58	1.24	4.22	2.03	4.45
	10-41-13	17.44	4.29	1.17	3.89	2.20	5.28
	10-41-27	14.11	3.38	1.01	3.82	1.67	3.98
	10-41-10	15.39	3.43	0.96	2.89	1.52	3.57
	10-41-21	16.10	3.42	0.98	2.90	1.42	3.19
	10-41-24	13.07	4.07	1.13	4.09	2.41	4.42
	10-41-22	15.39	3.57	0.94	3.09	1.56	3.66
	10-41-12	17.76	4.41	1.26	4.33	2.11	4.60
Кунгурский	10-40-10	23.32	4.97	1.33	4.76	3.20	7.67
	10-40-13	21.33	4.67	1.28	4.46	2.94	6.93
	10-40-12	23.43	4.60	1.27	4.23	2.57	7.02
	10-41-8	15.12	3.98	1.09	3.73	2.20	4.75
	10-40-5	14.63	3.19	0.83	2.95	1.84	4.56
	10-40-9	15.99	3.47	0.93	3.27	1.87	5.09
	10-40-4	11.22	2.56	0.75	3.04	1.51	3.96

При этом обращает на себя внимание, что на юге впадины грубообломочных пород гораздо меньше. В то же время на уровне артинского яруса там отмечаются гигантские олистоплаки, сложенные нижнеартинскими известняками и мергелями, а в разрезах кунгурского яруса, наряду с песчаниками и глинистыми породами, присутствуют пачки калькаренитов и афанитовых известняков. Таким образом, некомпенсированный глубоководный бассейн с доминированием процессов накопления разнообразных гравитационных отложений существовал в Предуральском прогибе почти до конца ранней перми. В кунгуре на большей части его территории скорость прогибания замедлилась, прогиб начал расширяться, его глубина уменьшилась, на Среднем Урале формировались эвапоритовые толщи. В поздней перми и в раннем триасе, прогиб продолжал расширяться и мелеть. На этом этапе терригенные отложения представлены уже молассой – континентальными преимущественно аллювиальными и пролювиальными образованиями. Они широко развиты в южной части Предуральского прогиба (Бельская и Актюбинская впадины), а в среднеуральской его части практически отсутствуют (скорее всего, размыты).

Следовательно, Юрюзано-Сылвинская впадина, как и другие подобные структуры Предуральского прогиба, выполнена разнообразными ассоциациями обломочных и глинистых пород, сформированных в результате размыва коллизионного орогена. Последний в целом на всем своем протяжении был сложен разнородным комплексом магматических (главным образом основного состава), метаморфических и осадочных образований тектонически-активных (в т.ч. островодужных) областей (Мизенс, 1997а, 1997б, 2002 и др.). Особенности распределения в песчаных и глинистых породах таких элементов как Cr и Ni указывают на присутствие в области сноса и ультраосновных пород (Маслов и др., 2015).

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Большинство выполняющих Юрюзано-Сылвинскую, как и другие впадины Предуральского прогиба, обломочных пород представляет собой отложения первого седиментационного цикла (Маслов и др., 2015), накапливавшиеся в условиях аридного климата (Мизенс, Маслов, 2014). Очевидно, что существенной геохимической дифференциации тонкой алюмосиликокластики во время ее относительно недалекого переноса в таких обстановках не происходило. Это позволяет думать, что распределение редких и рассеянных элементов в глинистых породах Юрюзано-Сылвинской впадины должно быть близко к составу донных осадков приустьевых частей рек, дренировавших растущий ороген, и отражать состав

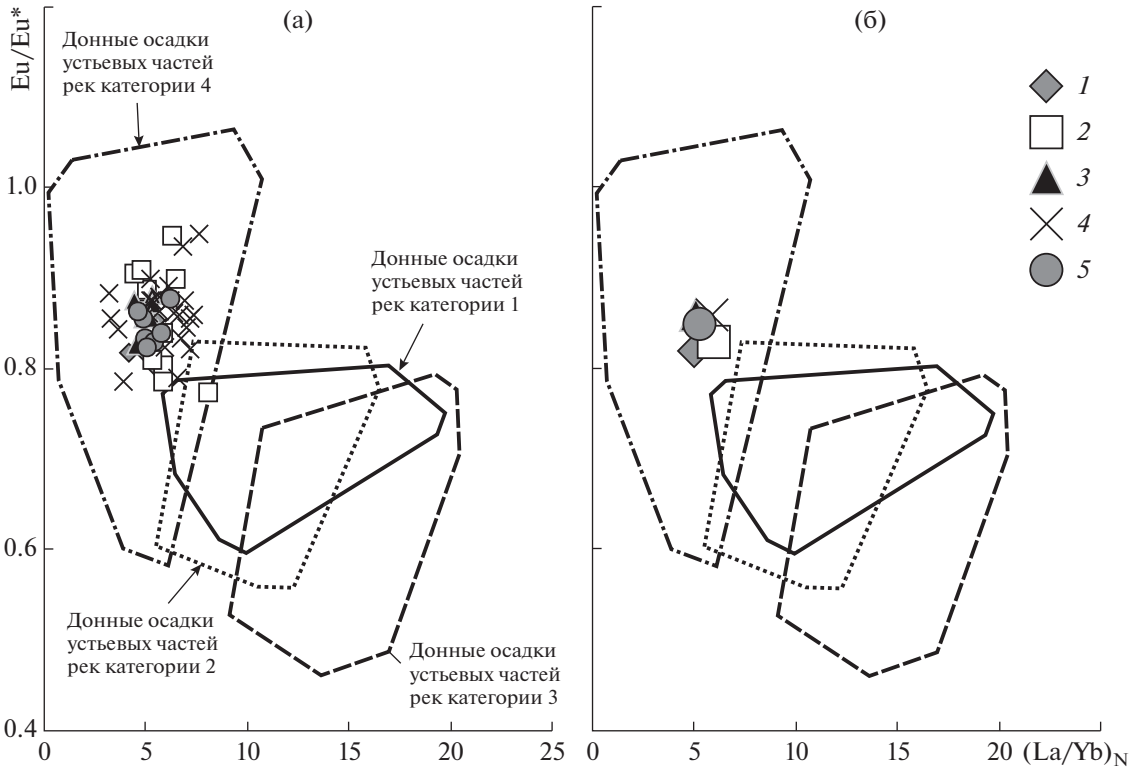

Рис. 3. Положение индивидуальных (а) и средних (б) точек состава глинистых пород среднего карбона и нижней перми Юрюзано-Сылвинской впадины на диаграмме $(La/Yb)_N$–Eu/Eu*. Ярусы: *1* – московский; *2* – ассельский; *3* – сакмарский; *4* – артинский; *5* – кунгурский.

размывавшихся в его пределах комплексов пород, а также общий характер/тип палеоводосборов.

Глинистые породы среднего-верхнего карбона и нижней перми Юрюзано-Сылвинской впадины сложены смешанослойными образованиями типа хлорит-смектит (15–20...40–45%), в некоторых образцах присутствует хлорит (5–10...25%), отмечены также слюда и иллит (Маслов и др., 2015). Наряду с ними во всех изученных образцах по данным рентгенофазового анализа можно видеть переменное количество кварца (5–20%) и плагиоклаза. Присутствует также небольшая примесь микроклина. Количество кальцита варьирует от 5–20% до, редко, 36–65%. Встречаются гетит, доломит и гипс. В некоторых образцах отмечены цеолиты (ломонтит и анальцим).

Среднее содержание Th в глинистых породах среднего-верхнего карбона и нижней перми Юрюзано-Сылвинской впадины варьирует от 4.3 ± 1.6 г/т (ассельский ярус) до 5.7 ± 1.5 г/т (кунгурский ярус) (табл. 2). Это существенно меньше, чем свойственно такому референтному объекту, как постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS, 14.6 г/т (Taylor, McLennan, 1985)). Средняя

Таблица 2. Средние содержание Th и значения ряда параметров нормированных на хондрит (Taylor, McLennan, 1985) спектров распределения РЗЭ в глинистых породах среднего карбона и нижней перми Юрюзано-Сылвинской впадины

Компоненты и отношения	Ярусы				
	Московский	Ассельский	Сакмарский	Артинский	Кунгурский
Th, г/т	5.6 ± 0.8	4.3 ± 1.6	4.7 ± 1.5	4.7 ± 1.3	5.7 ± 1.5
$(La/Yb)_N$	5.1 ± 0.5	6.0 ± 1.1	5.1 ± 0.4	5.9 ± 1.3	5.3 ± 0.6
Eu/Eu*	0.82 ± 0.02	0.83 ± 0.08	0.86 ± 0.02	0.86 ± 0.04	0.85 ± 0.02

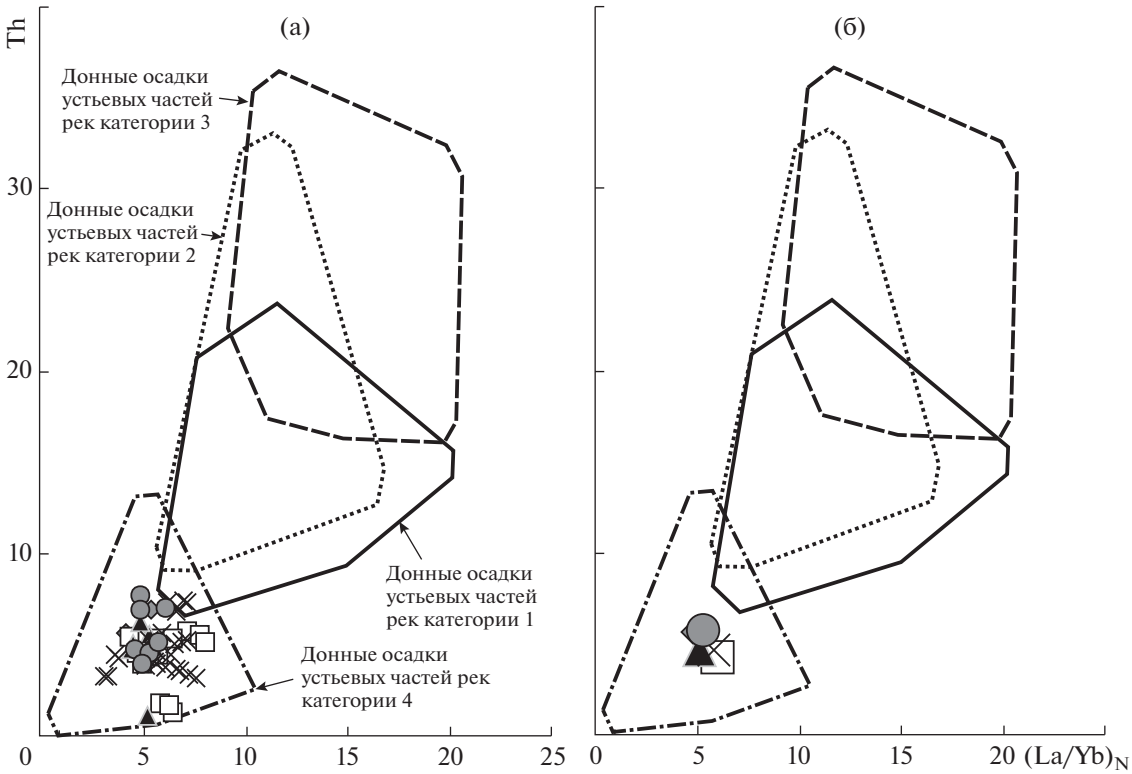

Рис. 4. Положение индивидуальных (а) и средних (б) точек состава глинистых пород среднего карбона и нижней перми Юрюзано-Сылвинской впадины на диаграмме $(La/Yb)_N$–Th. Условные обозначения см. рис. 3.

величина $(La/Yb)_N$ меняется от 5.1 ± 0.4...0.5 (глинистые породы московского и сакмарского ярусов) до 6.0 ± 1.1 (ассельский ярус). Минимальное среднее значение Eu аномалии (0.86 ± 0.02...0.04) наблюдается в глинистых породах сакмарского и артинского ярусов, тогда как максимальное (0.82 ± 0.02) характерно для аргиллитов московского яруса.

На диаграмме $(La/Yb)_N$–Eu/Eu* (рис. 3а) индивидуальные точки глинистых пород среднего карбона и нижней перми Юрюзано-Сылвинской впадины распределены достаточно компактно и практически все сосредоточены в области значений, характерных, по данным (Маслов, Шевченко, 2019), для донных осадков устьевых частей современных рек, принадлежащих категории 4, т.е. рек, дренирующих вулканические провинции. Средние для различных ярусов карбона и нижней перми точки состава глинистых пород также локализованы в указанной области (рис. 3б).

На диаграмме $(La/Yb)_N$–Th распределение как индивидуальных, так и средних точек состава глинистых пород, выполняющих Юрюзано-Сылвинскую впадину, сопоставимо с тем, что наблюдается на диаграмме $(La/Yb)_N$–Eu/Eu* (рис. 4а, 4б). Практически все они тяготеют к области составов донных отложений устьевых частей рек категории 4, т.е. рек, в составе взвешенного материала которых преобладают или доминируют продукты размыва вулканических пород (в нашем случае – преимущественно основного состава).

Таким образом, распределение РЗЭ и Th в составе глинистых и тонкозернистых обломочных пород турбидитовых последовательностей Юрюзано-Сылвинской впадины Предуральского прогиба свидетельствует о, в целом, однородном в среднем и позднем карбоне и ранней перми составе областей размыва, располагавшихся в прилежащих к названной впадине районах коллизионного орогена. Все фигуративные точки на диаграммах $(La/Yb)_N$–Eu/Eu* и $(La/Yb)_N$–Th попадают в поле донных отложений устьевых частей рек категории 4, что свидетельствует о преобладании/доминировании на палеоводосборах в указанные эпохи преимущественно вулканических пород. Тектонические блоки, сложенные метаморфическими и интрузивными породами, а также осадочными толщами, в среднем и позднем карбоне и ранней перми в близлежащем к Юрюзано-Сылвинской впадине сегменте Уральского орогена, скорее всего, были выведены на дневную поверхность, по всей видимости, еще только в небольшой степени.

Авторы искренне признательны Н.С. Глушковой, подготовившей иллюстрации к этой работе.

Исследования выполнены в соответствии с планом НИР ИГГ УрО РАН (тема АААА-А18-118053090044-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Маслов А.В. (2019) К реконструкции категорий рек, сформировавших выполнение осадочных бассейнов рифея в области сочленения Восточно-Европейской платформы и современного Южного Урала. *Известия вузов. Геология и разведка*. (5), 28-36.

Маслов А.В., Мизенс Г.А., Бадида Л.В., Крупенин М.Т., Вовна Г.М., Киселёв В.И., Ронкин Ю.Л. (2015) *Литогеохимия терригенных ассоциаций южных впадин Предуральского прогиба*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 308 с.

Маслов А.В., Мизенс Г.А., Крупенин М.Т. (2012) Литохимические особенности песчаников Предуральского прогиба. *Вестник Пермского университета. Геология*. (3), 33-46.

Маслов А.В., Шевченко В.П. (2019) Систематика редких земель и Th во взвеси и донных осадках устьевых зон разных категорий/классов рек мира и ряда крупных рек Российской Арктики. *Геохимия*. **64**(1), 59-78.

Maslov A.V., Shevchenko V.P. (2019) REE–Th Systematics of the Suspended Particulate Matter and Bottom Sediments from the Mouth Zones of the World Rivers of Different Categories/Classes and Some Large Russian Arctic Rivers. *Geochem. Int*. **57**(1), 56-73.

Мизенс Г.А. (1997а) *Верхнепалеозойский флиш Западного Урала*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 230 с.

Мизенс Г.А. (1997б) Об этапах формирования Предуральского прогиба. *Геотектоника*. (5), 33-46.

Мизенс Г.А. (2002) *Седиментационные бассейны и геодинамические обстановки в позднем девоне–ранней перми юга Урала*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 190 с.

Мизенс Г.А., Маслов А.В. (2014) Глинистые породы молассовой формации южноуральского сегмента Предуральского прогиба: литогеохимия, состав пород источников сноса и палеотектонические реконструкции. *Геохимия*. (11), 1025-1042.

Mizens G.A., Maslov A.V. (2014) Pelitic rocks from the molasse formation of the Southern Ural segment of the Uralian foredeep: Lithogeochemistry, provenance composition, and paleotectonic reconstructions. *Geochem. Int.* **52**(11), 962-978.

Мизенс Г.А., Маслов А.В. (2015) Песчаники молассовой формации южной части Предуральского прогиба. *Литология и поленые ископаемые*. (5), 459-485.

Стратиграфические схемы Урала. (1993) Екатеринбург: Роскомнедра, ИГГ УрО РАН, 172 с.

Чувашов Б.И., Дюпина Г.В., Мизенс Г.А., Черных В.В. (1990) *Опорные разрезы верхнего карбона и нижней перми западного склона Урала и Приуралья*. Свердловск: УрО АН СССР, 411 с.

Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C., Andre L., Bermell S., Cheron S., Dennielou B., Etoubleau J., Freslon N., Gauchery T., Germain Y., Jorry S.J., Menot G., Monin L., Ponzevera E., Rouget M.-L., Tachikawa K., Barrat J.A. (2015) Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **170**, 17-38.

Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) *The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Blackwell Scientific, Oxford, 312 p.

ГЕОХИМИЯ, 2021, том 66, № 5, с. 464–472

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГРУНТАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРОМЗОНЫ г. ХАБАРОВСК

© 2021 г. Л. А. Гаретова[a], *, Н. К. Фишер[a], Е. Л. Имранова[a], О. А. Кириенко[a], А. М. Кошельков[a]

[a] Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, ул. Дикопольцева, 56, Хабаровск, 680000 Россия

*e-mail: micro@ivep.as.khb.ru

Поступила в редакцию 28.05.2019 г.
После доработки 27.02.2020 г.
Принята к публикации 27.02.2020 г.

При исследовании техногенно-преобразованной территории г. Хабаровск установлены высокие концентрации углеводородов (УВ): в грунтах – 400–4560 мг/кг и в донных отложениях (ДО) – 1180–17640 мг/кг. Активные процессы микробиологической трансформации органических веществ подтверждаются: составом алканов, в которых доминируют компоненты микробиального генезиса, составом летучих органических соединений (метанол, пропанол, ацетальдегид и др.), общей численностью гетеротрофных бактерий: в грунтах – 27–47 млн КОЕ/г, в ДО 180 млн КОЕ/г. Вклад углерода хл "*a*" в общее содержание $C_{орг}$ в ДО (3.6–9.5% в среднем 6.2%) был в 2 раза выше, чем в грунтах.

Ключевые слова: промзона, грунты, донные отложения, органическое вещество, углеводороды, летучие органические соединения, генезис, маркеры, *н*-алканы

DOI: 10.31857/S0016752521030055

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения городских территорий углеводородами (УВ) достаточно остра для промышленных центров, как в региональном, так и в глобальном масштабах. Антропогенные УВ являются основными поллютантами в урбанизированных экосистемах всего мира (Бузмаков, Костарев, 2003; Московченко, 1998; Andreou, Rapsomanikis, 2009; Carr et al., 2014; Li, Xiong, 2009; Perrone et al., 2014; Sojinu et al., 2012).

Почвы и донные отложения (ДО) являются неотъемлемыми компонентами экосистем. Общая их функция состоит в том, что они являются универсальными фильтрами на пути миграции в реки и грунтовые воды тяжелых металлов, органических веществ (ОВ), в том числе нефтяных УВ. С другой стороны, благодаря своим биогеохимическим свойствам и мелкодисперсной структуре, они могут превращаться в "депо" токсических соединений и служить источниками загрязнения других компонентов экосистем (водная и воздушная среда, растительные и животные организмы).

Обычно при исследовании техногенных ландшафтов оценивается интенсивность накопления различных токсичных соединений в речных отложениях и почвах (Янин, 2006). Групповой состав ОВ, особенно в условиях техногенеза, изучен слабо. В то же время, преобразование качественной структуры ОВ служит фактором, во многом определяющим физико-химические условия среды, направленность и интенсивность проявления в ней различных геохимических, биохимических и физических процессов (Никаноров, Страдомская, 2006; Maximovich et al., 2000). Именно на состав органической компоненты реагируют микробные сообщества, как в природных, так и в антропогенно преобразованных экосистемах. УВ являются необходимым компонентом биогеохимического цикла углерода, так как служат транзитной формой на пути от источников фотосинтеза в ДО (Немировская, 2005).

Алифатические углеводороды (*н*-алканы) признаны прямыми органо-геохимическими маркерами преобразования ОВ из различных источников растительного, животного и бактериального происхождения (Bouloibassi, Saliot, 1993). Исследование молекулярного состава *н*-алканов признано важнейшим инструментом в исследованиях закономерностей распределения, состава, генезиса, трансформации и круговорота ОВ в региональных и глобальных масштабах.

Цель работы – изучение органического вещества (природного и антропогенного), в грунтах и донных отложениях техногенно-преобразованного ландшафта.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМОЙ ТЕРРИТОРИИ

Район исследования находится в Кировском административном районе г. Хабаровск (Кировский промузел) и включает водоохранную зону

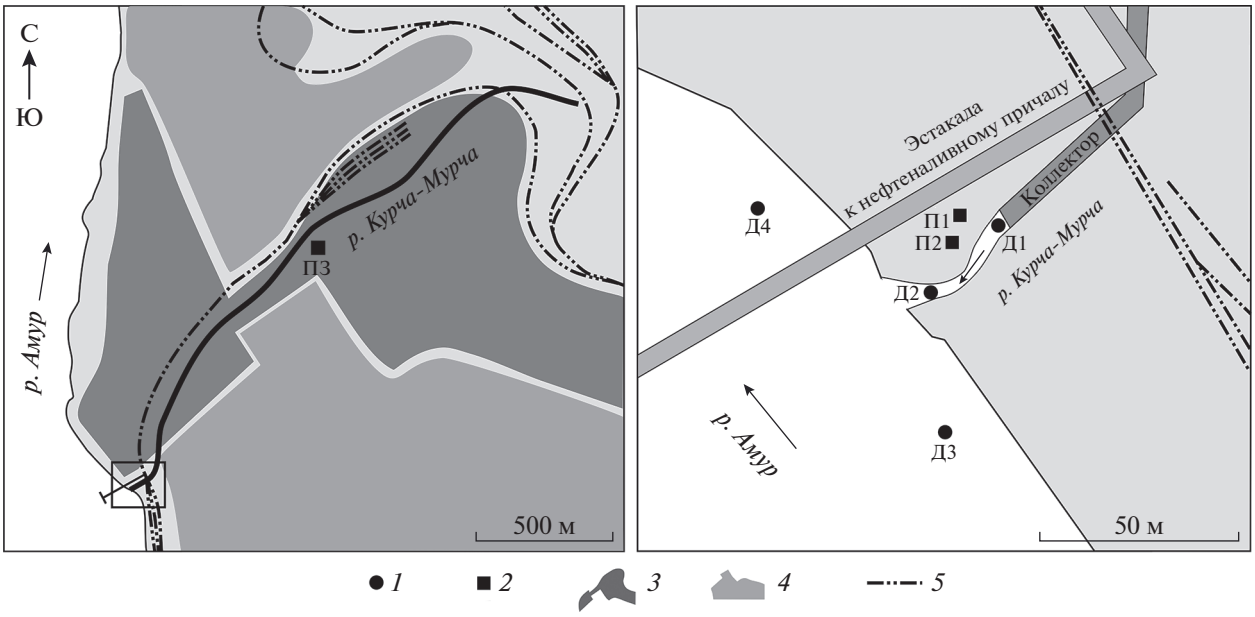

Рис. 1. Карта-схема района исследования: *1* – точки отбора проб донных отложений, *2* – точки отбора проб грунтов, *3* – промышленная зона, *4* – жилой массив, *5* – железнодорожные пути.

р. Амур и водосбор р. Курча-Мурча (рис. 1). На изучаемой территории расположено более 10 производственных объектов, крупнейшими из которых являются АО ННК "Хабаровский НПЗ" и СП "Хабаровская ТЭЦ-2".

Малая река Курча-Мурча берёт начало в оврагах жилого массива в северо-восточной части Кировского района города и впадает в р. Амур в районе ТЭЦ-2 и нефтеналивного причала. Длина водотока – 2.5 км, площадь водосбора – 2.7 км^2. Режим водотока нарушен, большая часть его русла с середины 60-х гг. XX в. зарегулирована в коллектор, который в настоящее время является приемником ливневых вод. Водосборная площадь, ограниченная с востока и севера транссибирской железнодорожной магистралью, расположена на территории промышленной застройки с густой сетью автомобильных и железных дорог. Основную часть водосбора составляет территория предприятий АО ННК "Хабаровский НПЗ" и ПАО ННК "Хабаровскнефтепродукт".

С конца 60-х гг. территория исследования, включая прибрежный участок с акваторией р. Амур, использовалась для размещения золошлакоотстойников ТЭЦ-2. В 2017 г. отсыпка природным камнем, проведенная АО ННК "Хабаровскнефтепродукт", привела к значительным изменениям поверхности участка и русла р. Курча-Мурча.

В геоморфологическом отношении основная часть исследованного участка промзоны представляет собой бечевник р. Амур – составную часть речного русла. Бечевник – узкая полоса берега, расположенная между поймой и урезом реки, не покрытая растительностью, находящаяся под непосредственным воздействием реки, определяемая максимальным (в паводок) и минимальным (в межень) уровнями воды в реке (Сиротский и др., 2013). На р. Амур бечевник достигает в ширину нескольких десятков метров. Ширина его постоянно изменяется в зависимости от уровня воды в реке. Максимальных значений она достигает во время межени. Во время высоких паводков поверхность бечевника полностью затапливается.

На рассматриваемом участке почвы как естественные природные образования отсутствуют. Здесь распространены техноземы – грунты, насыпанные специально на бечевнике и перекрывающие естественные речные отложения. Так как отсыпка велась в течение многих десятилетий, литологический состав техногенных грунтов и донных отложений устья р. Курча-Мурча не выдержан как по простиранию, так и по мощности. Золошлаки с вкраплениями угля зафиксированы как в верхних, так и в нижних горизонтах насыпных грунтов и ДО. Из-за частых и продолжительных затоплений участка во время высоких уровней воды в р. Амур растительный покров отсутствует. Донные отложения, отобранные в русле р. Амур, представлены преимущественно песчаными отложениями с глинистым заполнителем.

Образцы, отобранные на правобережной стороне устья р. Курча-Мурча (П1, П2), представляют собой щебнисто-дресвянистый грунт с примесью незначительной части мелкозема, сырой, уплотненный, грязно-бурого цвета. Образец П1 отличается от П2 выраженным запахом нефтепродуктов, pH 7.8. Образец П3 отобран из почвенного горизонта 0–20 см на расстоянии 1 км от уреза р. Амур, имеет ржаво-бурый цвет, с обилием сильно

Таблица 1. Содержание органического углерода ($C_{орг}$), УВ и пигментов в грунтах и ДО промзоны г. Хабаровска

Показатели	Грунты (П)			Донные отложения (Д)			
	П1	П2	П3	Д1	Д2	Д3	Д4
$C_{орг}$, %	0.95	0.5	–	3.2	1.2	0.5	0.8
УВ, мг/кг	4560	2120	400	17640	7590	1180	3560
$C_{УВ}$*/$C_{орг}$, %	41.6	36.7	–	47.7	54.8	20.5	38.6
Сумма пигментов, мг/кг	26.37	21.65	17.34	97.97	59.26	25.77	28.10
Хл “*a*”, мг/кг	3.01	1.37	1.38	30.81	4.41	4.35	2.78
К/хл “*a*”	6.8	9.86	8.8	1.64	10.23	3.4	6.35
$C_{Хл\ “a”}$/$C_{орг}$, %	3.2	2.9	–	9.5	3.6	8.2	3.6
НОБ/ОЧБ, %	12.6	17.6	34.8	25.7	164.8	66.0	41.7

* Для пересчета концентраций УВ на содержание углерода ($C_{УВ}$) использовали коэффициент 0.867 (Знаменщиков, 2012).

выветрелой дресвы и глинистых сланцев, мелкозем тяжело-суглинистый, крупно-комковато-ореховой структуры, плотный, pH 6.0–6.5.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы ДО и грунтов отбирали в период речной межени с 25 мая по 13 июня 2018 г. (рис. 1). ДО отбирали пробоотборником “Burkle”, грунты – методом “конверта”.

Содержание органического углерода ($C_{орг}$) в грунтах и ДО определяли методом кулонометрического титрования в токе кислорода (Милановский и др., 2011) на экспресс анализаторе углерода АН-7525 (Гомель, Беларусь).

Массовую долю УВ определяли по методике (ПНД Ф 16.1:2.2.22–98). Фракцию УВ выделяли экстракцией четыреххлористым углеродом, очищали от сопутствующих полярных соединений на колонке с оксидом алюминия 2-й степени активности по Брокману. Измерения проводили на концентратомере КН-2М (Сибэкоприбор, Россия).

Хроматографические анализы осуществляли в ЦКП “Межрегиональный центр экологического мониторинга гидроузлов” при ИВЭП ДВО РАН. Элюаты четыреххлористого углерода, оставшиеся от количественного анализа УВ, использовали для хроматографического анализа содержания и состава *н*-алканов, который осуществляли методом капиллярной газовой хроматографии на газовом хроматографе Кристалл 5000.1 (Хроматэк, Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры от 60 до 320°С со скоростью 7°/мин (длина колонки 30 м, жидкая фаза ZB-5).

Летучие органические соединения (ЛОС) в ДО определяли методом парофазного анализа в сочетании с газовой хроматографией на хроматографе Кристалл-5000.1, детектор пламенно-ионизационный, капиллярная колонка HP FAP 50 м × 0.32 мм × × 0.32 мкм в режиме от 50 до 200° (ПНДФ 14.1:2:4.201-03; ПНДФ 14.1:2:4.57-96).

Фотосинтетические пигменты определяли по ГОСТу 17.1.4.02-90 в вариации применительно к определению растительных пигментов в ДО (Сигарева, 2012), концентрацию определяли на спектрофотометре Shimadzu UVmini-1240. Рассматривая пигменты как источник ОВ, в том числе УВ, для оценки концентрации $C_{орг}$ пигментированных клеток использовали соотношение (мг С/г) ≈ ≈ 100 × хл “*a*”, где хл “*a*” – концентрация хлорофилла в осадках (мг/г) (Марьяш и др., 2015).

Общую численность гетеротрофных бактерий (ОЧБ) и нефтеокисляющих бактерий (НОБ) в грунтах и ДО определяли общепринятыми в микробиологии методами и выражали в колониеобразующих единицах (КОЕ) в 1 г субстрата.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Органический углерод и углеводороды

Общее содержание $C_{орг}$ в грунтах не превышало 0.95%, содержание УВ варьировало от 400 до 4560 мг/кг при минимальном содержании на участке П3 (табл. 1).

Следует отметить, что проблема ПДК по содержанию нефтяных УВ (НУ) как для почв, так и для ДО практически не решена. Поэтому предложено оценивать степень нефтяного загрязнения почв по превышению содержания нефтепродуктов над фоновым значением в конкретном районе и на конкретной территории (Рогозина, 2010). При этом в частности, указано, что для районов, не ведущих добычу нефти, фоновое содержание НУ в почве составляет 40 мг/кг, а для нефтедобывающих районов – 100 мг/кг. При допущении, что на урбанизированных территориях нефтяные УВ являются приоритетными видами загрязнения, за фоновые значения мы приняли содержания НУ 100 мг/кг. По данной градации превышение фонового значения в образцах П1 составляет в 45 раз, в П2 – в 21 раз, а в П3 в 4 раза.

Содержание $C_{орг}$ в ДО значительно варьировало от минимального значения 0.5 в осадках фонового створа р. Амур до максимального 3.2% в осадках р. Курча-Мурча у коллектора (Д1) (табл. 1). Максимальное содержание УВ в осадках было почти на порядок выше, чем в грунтах исследо-

ванной территории. Источниками ОВ могут служить сточные воды, а также продукция микроводорослей. Доля УВ в составе ОВ образца П1 составляла 41.6, а в образце П2 – 36.7%. Такой вклад УВ в состав ОВ характерен для грунтов в условиях хронического нефтяного загрязнения.

Согласно классификации В.И. Уваровой (Уварова, 2000) по содержанию НУ (мг/кг сухого грунта) ДО могут быть разделены на: чистые – 0–5.5, слабо загрязненные – 5.5–25.5, умеренно загрязненные – 25.6–55.5, загрязненные – 55.6–205.5, грязные – 205.6–500, очень грязные – >500. По данной градации все ДО, включая осадки створа р. Амур выше устья р. Курча-Мурча, относятся к категории "очень грязные".

Другим критерием допустимой углеводородной нагрузки является доля концентрации углерода, входящего в состав углеводородов ($C_{УВ}$) от $C_{орг}$ в ДО, обозначенного как "параметр перегрузки очищающей способности" (Р). Условной границей допустимой перегрузки принята величина $C_{УВ}/C_{орг} = 0.26\%$, а высокой перегрузки – величина $P > 0.5\%$ (Кремлева, 2015). В исследованных осадках соотношение $C_{УВ}/C_{орг}$ изменялось от 20.5 до 54.8%, что не укладывается в границы данной классификации, превышая уровень высокой перегрузки в среднем на порядок.

Техногенные УВ поступают в почву и ДО при загрязнении нефтепродуктами, сточными водами, при атмосферном переносе. Кроме этого в данных объектах могут присутствовать УВ, образовавшиеся в ходе биогеохимических превращений. Так источниками УВ могут быть высокомолекулярные предшественники, встречающиеся в живых организмах: каротиноиды, жирные кислоты, воски высших растений, а также бактериальная биомасса и продукты микробиологической деструкции.

Содержание и молекулярный состав н-алканов

Суммарное содержание *н*-алканов в углеводородной фракции грунтов варьировало от 0.9 до 2.9 мг/кг, при максимальном содержании в образце П1 с максимальным содержанием УВ (табл. 2).

Сравнительная оценка распределения *н*-алканов в молекулярных спектрах грунтов с различным содержанием УВ выявила их отличия по диапазону идентифицированных гомологов и количественному содержанию маркеров в их составе (табл. 2). Значение индекса нечетности CPI < 1 в высокомолекулярной области указывает на наличие трансформированных нефтяных УВ. В грунте П1 с самым высоким содержанием *н*- алканов содержание низкомолекулярных и высокомолекулярных гомологов практически одинаково – $\sum C_{14-22}/\sum C_{23-36} = 1.0$. Данный показатель в сочетании с доминирующей ролью четных *н*-алканов $CPI_{14-36} = 0.7$, $CPI_{25-36} = 0.5$ характеризует загрязненность почвенного профиля (Габов и др., 2010). Это подтверждается низким содержанием *н*-алканов, генетически связанных с высшей растительностью $\sum C_{27, 29, 31} = 9.6\%$ от общей суммы *н*-алканов на фоне достаточно высокой доли микробно-деструктивной составляющей в составе УВ – $\sum C_{19-25} = 26.2\%$ от общей суммы *н*-алканов. Обычно доля *н*-алканов, синтезируемых бактериями, не превышает 20% от их суммы (Bouloubassi, Saliot, 1993). Только в этом образце грунта было выявлено наличие легких *н*-алканов $\sum C_{14}–C_{17}$, но их количество было невелико и составляло 11.1% от суммы *н*-алканов. В отличие от других грунтов в образце П1 на фоне высокого уровня УВ заметно влияние биогенных компонентов – содержание *н*-алканов, маркирующих ОВ микроводорослевого генезиса $\sum C_{15, 17, 19} = 15.6\%$.

Трансформация УВ в сильно загрязненных грунтах П1 и П2 протекает в окислительных условиях, на что указывает присутствие в достаточно высоком количестве пристана – 9.5 и 8.0% от *н*-суммы соответственно, при отсутствии фитана (Соболева, Гусева, 2010). Известно, что нефтяные УВ способствуют интенсификации биохимических процессов (Качинский, Геннадиев, 2013; Немировская, 2004). В результате образуются автохтонные органические соединения вторичного происхождения, формирующие биогенный фон УВ.

Ряды идентифицированных *н*-алканов в грунтах П2 и П3 начинаются с C_{18} и C_{19}. Практическое отсутствие легких *н*-алканов обусловлено тем, что они первыми подвергаются микробиологической и физико-химической трансформации (Harayama et al., 2004). По мере снижения общего содержания УВ в грунтах П2 и П3 по сравнению с П1, роль *н*-алканов, синтезируемых высшей растительностью, становится более заметной – увеличивается содержание высокомолекулярных гомологов $\sum C_{14-22}/\sum C_{23-36} = 0.4$, маркеры высшей растительности $\sum C_{27, 29, 31}$ составляют до 16.6% от суммы *н*-алканов. Одновременно существенно снижается роль *н*-алканов, продуцируемых микроводорослями $\sum C_{15, 17, 19} = 6–8\%$ от суммы *н*-алканов.

На участке П3 состав *н*-алканов демонстрирует достаточно высокий вклад микробно-деструктивной составляющей в составе трансформированных УВ – $\sum C_{19-25} = 26.9\%$ от общей суммы *н*-алканов. Вероятно, процессы трансформации УВ в данном грунте завершаются на уровне остаточных концентраций общих УВ (400 мг/кг) и *н*-алканов (0.9 мг/кг).

В ДО *н*-алканы составляют от 1.11 до 4.21 мг/кг, их содержание варьирует в соответствии с общим содержанием УВ (табл. 2). В составе *н*-алканов образца Д1 доминируют низкомолекулярные гомологи, составляющие около 64% от суммы *н*- алканов (табл. 2). Имеются черты ОВ биогенного генезиса: отношение нечетных гомологов к четным по всей области >1, в достаточно большом количестве присутствуют маркеры водорослевого генезиса – $\sum C_{15, 17, 19} = 31.3\%$ от суммы *н*-алканов,

Таблица 2. Распределение и состав молекулярных маркеров в грунтах и донных отложениях промзоны г. Хабаровска

Компоненты	Почвогрунты			Донные отложения			
	П1	П2	П3	Д1	Д2	Д3	Д4
н-алканы, мг/кг	2.94	1.17	0.90	4.21	3.54	1.11	1.96
Длина углеродной цепи идентифицированных *н*-алканов	C_{14-36}	C_{18-35}	C_{19-35}	C_{14-35}	C_{14-37}	C_{20-34}	C_{15-36}
Групповой состав алканов, % от общей площади пиков							
$\sum C_{14-22}$, %	45.5	25.9	26.9	63.7	39.2	20.7	38.9
$\sum C_{23-37}$, %	45.1	66.1	73.1	16.3	49.1	79.1	61.1
$\sum C_{14-22}/\sum C_{23-37}$	1.0	0.4	0.4	3.9	0.8	0.3	0.6
CPI_{14-36}	0.7	0.7	0.5	1.2	0.6	0.3	0.6
CPI_{25-36}	0.5	0.8	0.5	0.7	0.7	0.3	0.4
$\sum C_{14-17}$, %	11.1	0	0	44.1	14.8	0	21.2
*Пр/Фт	9.5/0	8.0/0	0/0	8.5/11.2	11.7/0	0/0	7.1/0
$\sum C_{15, 17, 19}$, %	15.6	6.0	8.0	31.3	15.5	0	15.0
$\sum C_{27, 29, 31}$, %	9.6	16.1	16.6	2.7	10.4	20.1	10.2
$\sum C_{19-25}$, %	26.2	18.7	26.9	16.8	16.6	20.7	10.9

Примечание. *Пр – пристан; Фт – фитан.

что вероятно обусловлено постоянной стимуляцией развития фитобентосного сообщества сточными водами, богатыми биогенными элементами. Вместе с тем доля *н*-алканов терригенного (растительного) ($\sum C_{27, 29, 31}$) и бактериального ($\sum C_{19-25}$) генезиса в составе ОВ невелика и составляет 2.7 и 16.8% соответственно. Среди *изо*-алканов доминирует фитан, что указывает на преобладание восстановительных условий в ДО данного отрезка р. Курча-Мурча. Низкая величина отношения Пр/*н*-C_{17} и высокая отношения Фт/*н*-C_{18} характеризует последствия бактериального воздействия на ОВ (Peters et al., 2005).

В остальных образцах ДО в составе *н*-алканов доминируют высокомолекулярные, а также четные гомологи. Наиболее значимая доля *н*-алканов (20%), маркирующих ОВ терригенного генезиса, была выявлена в ДО верхнего створа р. Амур (Д3). Здесь же отмечена самая высокая доля микробно-деструктивной составляющей $\sum C_{19-25}$ = 20.7% от общей суммы *н*-алканов по сравнению с другими образцами, *изо*-алканы, а также маркеры ОВ водорослевого генезиса выявлены не были. Обращает на себя внимание высокое (20.7% от суммы *н*-алканов) содержание гомолога C_{20} (эйкозан). Ярко выраженные максимумы *н*-алканов C_{18} и C_{20} характерны для нефтяного загрязнения (Геннадиев и др., 2017). *Н*-алканы, маркирующие продукцию высшей растительности $\sum C_{27, 29, 31}$, составляют 20.1% и находятся в практически равном количестве с *н*-алканами – маркерами ОВ бактериального генезиса $\sum C_{19-25}$ = 20.7%. Т.е. осадки р. Амур выше устья р. Курча-Мурча имеют смешанное – терригенно-бактериальное происхождение с участием нефтяных УВ.

Содержание летучих органических соединений

Важное место среди веществ нефтяного происхождения, загрязняющих ДО, занимают летучие органические соединения (ЛОС). Кроме нефтяного генезиса эти соединения могут образовываться при микробиологической трансформации углеводородных, углеводных и белковых соединений. В их число входят также кислородсодержащие органические соединения (спирты, альдегиды, эфиры). Класс опасности для большинства данных соединений не установлен, но они обладают большей токсичностью, чем нефть и исходные ОВ. Особенно это касается продуктов трансформации ароматических соединений, обладающих канцерогенными свойствами.

Результаты анализа ЛОС в нативных ДО показывают (табл. 3), что попадающие в водоток и накапливающиеся в ДО органические отходы подвергаются микробиологической деградации с выделением таких соединений как метанол, ацетальдегид, метилацетат, изобутанол, ацетон, пропанолы и др. Большинство этих веществ обладает характерным резким запахом и высокой токсичностью. Согласно гигиеническим нормативам (ГН 2.1.7 2041-06) эти вещества принадлежат к 1–4 классам опасности.

Самое высокое содержание ацетальдегида (40.9 мг/кг), ацетона (1.36 мг/кг), метанола (145.1 мг/кг), а также гексана (5.33 мг/кг) выявлено в осадках устья р. Курча-Мурча.

Содержание фитопигментов и бактерий

Суммарное содержание фитопигментов в исследованных грунтах составляло 17.34–26.37 мг/кг, что находится на уровне их содержания в песчаных

Таблица 3. Содержание летучих органических соединений в донных отложениях

Компонент, мг/кг	Точки отбора проб				Класс опасности
	Д1	Д2	Д3	Д4	
Ацетальдегид	1.14	40.90	1.63	0.37	3
Ацетон	0.96	1.36	0.55	0.08	4
Бензол	0.14	0.73	0.01	0.05	1
Бутанол	0.35	0.10	–	0.03	3
Бутилацетат	0.04	0.01	–	–	3
Гексан	1.08	5.33	0.01	0.02	3
Изобутанол	0.54	3.83	0.15	0.21	3
Изопропилбензол	0.03	0.12	–	0.01	3
М-ксилол	2.91	3.10	0.08	0.07	3
О-ксилол	0.11	0.16	–	0.01	3
П-ксилол	0.29	0.05	0.01	0.02	3
Метилацетат	1.95	16.48	0.01	0.13	4
Метанол	22.43	145.1	3.38	2.48	2
Пропанол-1	14.38	4.19	–	–	2
Пропанол-2	0.25	1.33	–	–	2
Толуол	0.20	0.06	0.01	0.01	4
Этилацетат	0.01	0.01	0.10	–	3
Этилбензол	0.12	0.03	–	0.01	1

Примечания. “–” – не обнаружено.

грунтах прибрежных территорий (Марьяш и др., 2015). Доля хл “*а*” в суммарном содержании $C_{орг}$ в грунтах составляет 2.9 и 3.2% (табл. 1). Однако в них сообщество микроводорослей находится в неактивном состоянии, на это указывают высокие величины (6.8–9.86) соотношения каротиноидов (К) и хл “*а*”. Величина К/хл “*а*” <2 является условной границей, характеризующей активно функционирующие сообщества микроводорослей (Бульон, 1983), поскольку в отмерших растительных клетках в первую очередь разрушается хл “*а*” в пользу более устойчивых к окислению каротиноидов.

Содержание фитопигментов в исследованных ДО варьирует от 25.8 в осадках верхнего створа р. Амур (Д3) до 99 мг/кг в осадках самого загрязненного участка р. Курча-Мурча (Д1). Среднее содержание фитопигментов в ДО было в 2.4 раза выше, чем в грунтах исследованной территории. Вклад хл “*а*” в общее содержание $C_{орг}$ составляет от 3.6 до 9.5% от $C_{орг}$ (в среднем 6.2%), что в 2 раза выше, чем эта величина для грунтов (табл. 1). Самое высокое содержание хл “*а*” отмечено в осадках самого верхнего участка р. Курча-Мурча (Д1), здесь же была минимальная среди всех образцов величина отношения К/хл “*а*” = 1.64, что, вероятно, обусловлено тем, что водные массы, выходящие из коллектора, обогащены ОВ и биогенными элементами, способствующими развитию сообществ микроводорослей. В остальных пунктах отбора данное отношение было значительно больше двух (3.4–10.2), что в равной степени характеризует угнетенное состояние микроводорослей и/или накопление в осадках их мортмассы и устойчивых к микробиологической трансформации высокомолекулярных пигментов, в частности каротиноидов.

Общая численность гетеротрофных бактерий (ОЧБ) в грунтах составляет 27–47 × 10^6 КОЕ/г, при максимальном содержании в образце П1 (рис. 2а). В почве участка П3, их численность ниже, чем в более загрязненных грунтах П1 и П2. Содержание нефтеокисляющих бактерий (НОБ) в сообществе ОЧБ характеризует их способность к утилизации УВ (Патин, 2001).

Исследованные ДО подвержены хроническому загрязнению. Здесь адаптированные к НУ микробные сообщества продолжают функционировать в условиях высоких (до 17640 мг/кг) концентраций поллютантов. На степень адаптации микробных сообществ ДО указывает чрезвычайно высокая (от 41.7 до 100% и более) доля НОБ от ОЧБ (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Почвы и донные отложения исследованной территории испытывают хронический антропогенный пресс, отражающийся на составе и распределении в них органических веществ.

Общим в распределении *н*-алканов в исследованных грунтах и ДО является доминирование четных гомологов (табл. 2), что указывает на присутствие трансформированных УВ. В обоих случаях прослеживается влияние бактериальной продукции – содержание *н*-алканов, маркирующих бактериальный генезис УВ – $\sum C_{19-25}$, составляет в грунтах от 19 до 27%, а в ДО – от 17 до 21% от суммы *н*-алканов. Микробиологической трансформации УВ способствует окислительная обстановка в почвогрунтах и ДО, на что указывает преобладание пристана над фитаном в большинстве случаев. Обращает на себя внимание относи-

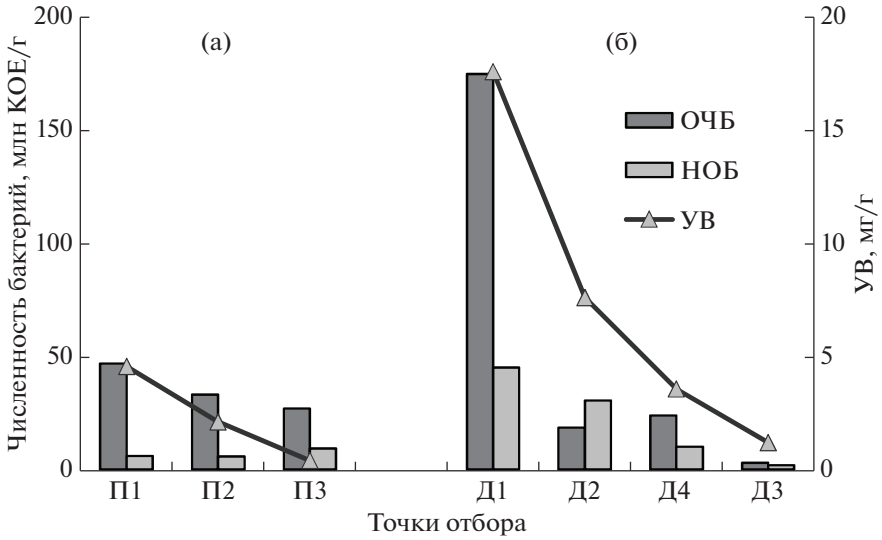

Рис. 2. Общая численность гетеротрофных бактерий (ОЧБ), нефтеокисляющих бактерий (НОБ), содержание углеводородов (УВ) в грунтах (а) и в донных отложениях (б) территории промзоны г. Хабаровска.

тельно низкое (от 9.6 до 16.6% от суммы *н*- алканов) содержание маркеров, генетически связанных с наземной растительностью – $\sum C_{27,\ 19,\ 31}$. Такая картина, вероятно, характерна для антропогенно преобразованных ландшафтов, где естественные почвы и ДО замещены насыпными грунтами различного состава, в нашем случае золошлаками, каменистыми и песчаными грунтами. Вместе с тем наличие маркеров водорослевого и бактериального генезиса свидетельствует о начальных стадиях почвообразовательного процесса на техногенных грунтах.

Подавляющее доминирование четных гомологов в составе *н*-алканов грунтов и ДО может в равной степени отражать присутствие продуктов горения растительности и нефтепродуктов. Известно, что при горении происходит разрушение высокомолекулярных *н*-алканов с преобладанием нечетного количества атомов углерода и образование низкомолекулярных *н*-алканов с преобладанием четного количества атомов углерода в цепи (Eckmeier, Wiesenberg, 2009; Kuhn et al., 2010). Источниками трансформированных антропогенных *н*-алканов в грунтах и ДО территории промзоны кроме этого могут быть золошлаки, включения угля, выбросы НПЗ, ТЭЦ и транспорта.

Повышенное содержание *изо*-алканов, характеризующее антропогенный генезис УВ, было выявлено как в сильно загрязненных НУ грунтах, так и в ДО с высоким уровнем УВ нагрузки (П1, П2 и Д1, Д2).

Отличием состава *н*-алканов ДО р. Курча-Мурча от грунтов территории ее водосбора является достаточно высокое (до 44% от суммы *н*-алканов) содержание легких гомологов $\sum C_{14-17}$ (табл. 2), что свидетельствует о преобладании их поступления над самоочищением ДО. Если в верхнем слое грунтов легкие УВ подвергаются микробиологической деструкции, фотоокислению и миграции, то в ДО они постоянно поступают с поверхностным стоком с территории промзоны. Другим отличием состава *н*-алканов ДО от грунтов является более выраженное участие в формировании ОВ *н*-алканов водорослевого генезиса – $\sum C_{15,\ 17,\ 19}$ = 15–31.3% от суммы *н*-алканов.

В исследованных почвогрунтах и ДО были обнаружены летучие органические соединения различных классов: одноатомные спирты алифатического строения – метанол, бутанол, изопропанол; эфиры уксусной кислоты – метилацетат, бутилацетат; альдегиды – ацетальдегид; кетоны – ацетон. Данные соединения образуются в анаэробных условиях при брожении веществ углеводной природы. Обращает на себя внимание высокое от 22.43 до 145.1 мг/кг содержание метанола в ДО р. Курча-Мурча. Его присутствие в ДО обусловлено образованием метана, который окисляется бактериями сем. *Methylomonadaceae* до углекислого газа и воды. Метанол является промежуточным продуктом окисления метана и накапливается в ДО в анаэробных условиях (Гальченко, 2001). Максимальное содержание пропанола (14.4 мг/кг), продукта пропионовокислого брожения, выявлено в осадках р. Курча-Мурча на выходе водных масс из коллектора. Высокие концентрации гексана (1.08–5.3 мг/кг) и *м*-ксилола (2.9–3.1 мг/кг) отмечались в ДО р. Курча-Мурча. Сопутствующий нефтяному загрязнению бензол, являющийся индикатором “свежего” загрязнения нефтепродуктами, в достаточно высоких для него количествах (0.73 мг/г) выявлен в осадках устья р. Курча-Мурча.

Увеличение содержания ЛОС в осадках устья р. Курча-Мурча (Д2) по сравнению с вышележащим

участком реки (Д1) может быть связано с дополнительным сносом ЛОС с вышележащего участка.

Общая численность гетеротрофных бактерий (ОЧБ) в грунтах составляет 27–47 × 10^6 КОЕ/г, при максимальном содержании в образце П1 (рис. 2а). В почве участка П3 их численность ниже, чем в более загрязненных грунтах П1 и П2. Содержание нефтеокисляющих бактерий (НОБ) в сообществе ОЧБ характеризует их способность к утилизации УВ (Патин, 2001). Загрязнение грунтов УВ стимулирует развитие в микробном сообществе НОБ. Известно, что интенсивность микробиологического разложения УВ в почвах неоднозначно связана с концентрацией органических поллютантов (Звягинцев и др., 1989). При низких (до 200 мг/кг) концентрациях УВ деятельность микроорганизмов ослаблена из-за недостаточного количества питательного субстрата. При очень высоком содержании УВ (от 2000 мг/кг) происходит подавление развития микроорганизмов из-за токсического воздействия УВ на микробоценоз и ухудшения водно-воздушного режима почвы.

Микроорганизмы являются основными деструкторами УВ, но многие из них могут синтезировать УВ. Среди бактерий обнаружена способность к синтезу *н*-алканов с количеством углеродных атомов до 35, а из изопреноидов – фитана, пристана и сквалена (Николаев и др., 2001; Ladygina et al., 2006).

В ДО максимальные показатели ОЧБ и НОБ соответствовали участку р. Курча-Мурча с самым высоким содержанием УВ (Д1) (рис. 2а). Также как и в почвогрунтах снижение содержания УВ сопровождалось снижением ОЧБ и входящих в гетеротрофное сообщество НОБ (рис. 2б). В р. Амур ниже устья р. Курча-Мурча увеличение содержания УВ в ДО в 1.5 раза сопровождалось увеличением НОБ в 5 раз, а ОЧБ – в 8 по сравнению с вышележащим створом.

Известно, что бактериальные сообщества четко выявляют "концентрационную границу" нефтяного загрязнения ДО, ниже которой микробиальные ценозы контактной зоны вода-грунт еще справляются с поступающими в ДО УВ и стабилизируют ситуацию на уровне содержания УВ = 40–60 мг/кг сухого грунта (Кузнецова, Дзюбан, 2001).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Схожесть величин биогеохимических характеристик исследованных грунтов и донных отложений обусловлена техногенным преобразованием ландшафта (отсыпка золошлакоотходами, каменистыми и песчано-гравийными грунтами) в результате чего нивелируются их морфогенетические различия.

3. Вклад естественных продуцентов в состав ОВ грунтов и ДО подтвержден как продукционными характеристиками (содержание пигментов, хл "*а*", хл "*а*"/$C_{орг}$), так и на уровне молекулярных маркеров (*н*-алканы). В ДО идут активные окислительно- восстановительные процессы трансформации органических веществ: в составе ЛОС выявлены метанол, пропанол, ацетальдегид и другие продукты микробиологической деструкции ОВ. Согласно маркерам в составе УВ грунтов и ДО доминирует ОВ микробиального генезиса.

2. Выявлены основные критерии и величины их показателей, характеризующие высокую степень хронического загрязнения грунтов и ДО территории промзоны: отношение УВ/$C_{орг}$ больше 40.6%; отношение НОБ/ОЧБ больше 10%; содержание *изо*-алканов в составе УВ – от 7 до 12% от суммы *н*-алканов; доминирование четных *н*-алканов по всему диапазону гомологов и в высокомолекулярной области (CPI < 1); содержание маркеров биогенного генезиса $\sum C_{15,\ 17,\ 19}$ меньше 30% и $\sum C_{27,\ 29,\ 31}$ меньше 20% от суммы алканов.

Авторы выражают благодарность с. н. с. МГУ, к. б. н. З. Тюгай, в. н. с. ИВЭП ДВО РАН, к. б. н. М.А. Климину, ведущему инженеру ЦКП "Межрегиональный центр экологического мониторинга гидроузлов" при ИВЭП ДВО РАН Г.М. Филипповой за помощь в выполнении анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бузмаков С.А., Костарев С.М. (2003) Техногенные изменения компонентов природной среды в нефтедобывающих районах Пермской области. Пермь: Изд-во Пермского университета, 171 с.

Бульон В.В. (1983) *Первичная продукция планктона внутренних водоемов*. М.: Наука, 150 с.

Габов Д.Н, Безносиков В.А., Кондратенок Б.М., Груздев И.В. (2010) Насыщенные углеводороды в фоновых и загрязненных почвах Предуралья. *Почвоведение*. (10), 1190-1196.

Гальченко В.Ф. (2001) *Метанотрофные бактерии*. М.: ГЕОС, 496 с.

Геннадиев А.Н., Завгородняя Ю.А., Пиковский Ю.И., С., Смирнова М.А. (2018) Алканы как компоненты углеводородного состояния почв: поведение. Индикационное значение. *Почвоведение*. (1), 38-48.

ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.

ГОСТ 17.1.4.02-90 (1990) Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла *а*. М.: Изд-во стандартов.

Звягинцев Д.Г., Гузев В.С., Левин С.В., Селецкий Г.И., Оборин А.А. (1989) Диагностические признаки различных уровней загрязнения почвы нефтью. *Почвоведение*. (1), 72-78.

Знаменщиков А.Н. (2012) Определение структурно-группового состава и общего содержания углеводородов в нефтях и нефтяных загрязнениях спектральными методами. Дис. ... канд. хим.наук. Тюмень: Тюменский государственный университет, 133 с.

Качинский В.Л., Геннадиев А.Н. (2013) Техногенные углеводороды в арктотундровых почвах острова Большой Ляховский (Новосибирские острова). *Вестник Московского университета. Серия 5: География*. (5), 3-10.

Кремлева Т.А. (2015) Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам. Дис. ... док. хим. наук. Тюмень: Тюменский государственный университет, 260 с.

Кузнецова И.А., Дзюбан А.Н. (2001) Микробиологические процессы в донных отложениях водоемов бассейна Верхней Волги и их роль в формировании качества водной среды. *Актуальные проблемы биологии и экологии*. Сыктывкар, 34-36.

Марьяш А.А., Ходоренко Н Д., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. (2015) Органический углерод в эстуарии реки Раздольная (Амурский залив, Японское море) в период ледостава. *Геохимия*. (8), 734-742.

Maryash A.A., Khodorenko N.D., Zvalinsky V.I., Tishchenko P.Ya. (2015) Organic carbon in the Razdol'naya River Estuary (Amur Bay, Sea of Japan) during the period of ice cover. *Geochem. Int.* ***53***(8), 726-734.

Милановский Е.Ю., Хайдапова Д.Д., Поздняков А.И., Тюгай З.Н., Початкова Т.Н., Черноморченко Н.И., Манучаров А.С. (2011) *Практикум по физике твердой фазы почв. Учебное пособие*. Тула, 63 с.

Московченко Д.В. (1998) *Нефтегазодобыча и окружающая среда: эколого-геохимический анализ Тюменской области*. Новосибирск: Наука, 112 с.

Немировская И.А. (2004) Углеводороды в океане (снег-лед-вода-донные осадки). М.: Научный мир, 328 с.

Немировская И.А. (2005) Углеводороды Белого моря (пути поступления, формы миграции, генезис). *Геохимия*. (5), 542-554.

Nemirovskaya I.A. (2005) Hydrocarbons in the White Sea: routes and forms of migration and genesis. *Geochem. Int.* **43**(5), 493-504.

Никаноров А.М., Страдомская А.Г. (2006) Химический состав органических и минеральных веществ иловых донных отложений незагрязненных водных объектов. *Водные ресурсы*. **33**(1), 71-77.

Николаев Ю.А., Паников Н.С., Лукин С.М., Осипов Г.А. (2001) Насыщенные C_{21}–C_{33} углеводороды-авторегуляторы адгезии *Pseudomonas fluorescens* на стекле. *Микробиология*. **70**(2), 174-181.

Патин С.А. (2001) *Нефть и экология континентального шельфа*. М.: ВНИРО, 247 с.

ПНД Ф 14.1:2:4.201-03. (2003) Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетона и метанола в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом. М., 17 с.

ПНД Ф 14.1:2:4.57-96. (2011) Методика выполнения измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом. М., 18 с.

ПНД Ф 16.1:2.2.22–98 (2005) Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органно-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 21 с.

Рогозина Е.А. (2010) Геохимические изменения в составе нефти при биодеградации. *Разведка и охрана недр*. (4), 63-68.

Сигарева Л.Е. (2012) Хлорофилл в донных отложениях Волжских водоемов. М.: Товарищество научных изданий КМК, 217 с.

Сиротский С.Е., Ким В.И., Климин М.А., Тюгай З., Коновалова Н.С., Уткина Е.В., Харитонова Г.В. (2013) Особенности гранулометрического состава донных отложений реки Амур в среднем и нижнем течении. *Жизнь пресных вод*. Вып. 1. Владивосток: Дальнаука, 13-26.

Соболева Е.В., Гусева А.Н. (2010) *Химия горючих ископаемых*. М.: Изд-во Московского Университета, 312 с.

Уварова В.И. (2000) Современное состояние качества воды р. Оби в пределах Тюменской области. *Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения*. Вып. 1. Тюмень: Изд-во ИПОС СО РАН, 18-26.

Янин Е.П. (2006) Органические поллютанты в техногенных речных илах. *Научные и технические аспекты охраны окружающей среды*. (5), 2-26.

Andreou G., Rapsomanikis S. (2009) Origins of n-alkanes, carbonil compouds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece. *Sci. Total Environ.* **407**, 5750-5760.

Bouloubassi I., Saliot A. (1993). Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAN, LAB, PAH). *Oceanol. Acta*. **16**(2), 145-161.

Carr A.S., Boom A., Grimes H.L., Chase B.M., Meadows M.E., Harris A. (2014) Leaf wax *n*-alkane distributions in arid zone South African flora: Environmental control, chemotaxonomy and palaeoecological implication. *Org. Geochem.* **67**, 72-84.

Eckmeier E., Wiesenberg G.L.B. (2009) Short-chain *n*-alkanes (C_{16}–C_{20}) in ancient soil are useful molecular markers for prehistoric biomass burning. *J. Archaeol. Sci.* **36**, 1590-1596.

Harayama S., Kasai Y., Hara A. (2004) Microbial communities in oil contaminated seawater. *Curr. Opin. Biotechnol.* **15**(3), 205-214.

Kuhn Th. K., Krull E.S., Bowater A., Grice K., Gleixner G. (2010) The occurrence of short chain *n*-alkanes with an even over odd predominance in higher plantsand soil. *Org. Geochem.* **41**, 88-95.

Ladygina N., Dedyukhina E.G., Vainshtein M.B. (2006) A review on microbial synthesis of hydrocarbons. *Process Biochem.* **41**(5), 1001-1014.

Li Y., Xiong Y. (2009) Identification and quantification of mixed sources of oil spills based on distribution and isotope profiles of long-chain n-alkanes. *Mar. Pollut. Bull.* **58**, 1868-1873.

Maximovich N.G., Menshikova E.A., Osovetskiy B.M. (2000) Hard technogenic components in alluvium and environment. *The 31st International Geological Congress.* Rio de Janeiro: Geol. Surv., 4355.

Perrone M.G., Carbone C., Faedo D., Ferrero L., Maggioni A., Sangiiorgi G., Bolzacchini

E. (2014) Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. *Atmos. Environ.* **82**, 391-400.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History. Cambridge: University Press. (2), 1155 p.

Sojinu S.O., Sonidar O.O., Ekundayo O., Zeng E.Y. (2012) Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and *n*-alkanes as indicators. *Sci. Total Environ.* **441**, 89-96.

ГЕОХИМИЯ, 2021, том 66, № 5, с. 473–480

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ПОЧВЕННО-РАСТИТЕЛЬНОМ ПОКРОВЕ ОСТРОВОВ РУССКИЙ И ШКОТА (ЗАЛИВ ПЕТРА ВЕЛИКОГО, ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)

© 2021 г.
К. С. Ганзей[a], *, Н. Ф. Пшеничникова[a], **, А. Г. Киселёва[a], С. Г. Юрченко[a], И. М. Родникова[a]

[a] *Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, ул. Радио, 7, Владивосток, 690041 Россия*

**e-mail: geo2005.84@mail.ru*

***e-mail: n.f.p@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.10.2019 г.
После доработки 02.03.2020 г.
Принята к публикации 02.03.2020 г.

Проанализирована экологическая ситуация на о. Шкота и примыкающей части о. Русский по содержанию ртути в почвах и листьях древесной и кустарниковой растительности. Выявлены основные источники ее поступления в геосистемы. В рамках работы на островах выполнены геоботанические описания, собраны гербарные образцы сосудистых растений и лишайников, сделаны морфологические описания почв. Для определения содержания ртути в почвах и растительности на о. Русский были отобраны образцы на 3 учетных площадках, на о. Шкота – на 16. Показано, что почвенный покров островов Русский и Шкота представлен буроземами типичными и буроземами темными, а также их пирогенными аналогами. Распределение ртути в почвенном покрове зависит от свойств почв, а в растительности – от вида растения. Представлены результаты лабораторных исследований содержания ртути в геосистемах. Методом интерполяции для о. Шкота построены карты содержания ртути в почвенном покрове и листьях дуба монгольского. Средние значения содержания ртути в почвенном покрове на о. Шкота и примыкающей части о. Русский составляют 81.2 нг/г. Средние показатели содержания ртути для различных видов растений составляют: для граба сердцелистного – 26.3 нг/г, дуба монгольского – 24.5 нг/г, полыни Гмелина – 9.1 нг/г. Такое варьирование обусловлено различной аккумуляционной способностью растений накапливать ртуть. Сделано предположение, что высокое содержание ртути в почве и растительности в восточной части о. Шкота связаны с особенностями тектонического строения. Максимальное содержание ртути в почве на о. Шкота приурочено к побережью бух. Дотовая, которая является основным местом отдыха в летний период. Постоянное разведение костров и сжигание древесины и бытового мусора (в первую очередь полиэтилена), приводит к перераспределению ртути на прилегающих территориях. В целом по содержанию ртути в почвенно-растительном покрове рассматриваемых территорий складывается благоприятная экологическая обстановка. Содержание ртути в почве составляет незначительную долю от предельно допустимой концентрации. В связи с отсутствием утвержденных показателей по предельно допустимой концентрации ртути для растений сравнение данных выполнено для кларковых значений. Для граба сердцелистного и дуба монгольского фиксируется превышение кларка, что может быть естественной региональной спецификой. Полученные данные могут быть использованы в качестве фоновых показателей.

Ключевые слова: ртуть, почвы, растительность, остров Русский, остров Шкота

DOI: 10.31857/S0016752521030043

ВВЕДЕНИЕ

Ртуть является одним из самых токсичных тяжелых металлов. По степени токсичного действия на биоту она, наряду со свинцом, кадмием, цинком, относится к первому классу опасности (ГОСТ 17.4.1.02-83, 2008). Даже при низких концентрациях ртуть супертоксична и суперпатологична, обладает высокой деструктивной биологической активностью.

По геохимическим свойствам ртуть имеет склонность к образованию органо-минеральных соединений, сильных связей с серой, обладает летучестью. Летучесть ртути и некоторых ртутных соединений способствует перераспределению ее между всеми компонентами биосферы, и благодаря атмосферному переносу ртуть широко распространена в природных экосистемах (Гордеева и др., 2012). Ртуть, выпадающая из атмосферы, поступает в почвы с осадками, а также в газообразной и аэрозольной форме. Исследования миграции ртути в системе “атмосфера–растение–почва” показали, что ртуть, поступающая из атмосферы в виде паров, сорбируется хвоей и прочно удерживается ею (Грановский и др., 2001). Растения

легко поглощают ртуть из питающих растворов, а возрастание содержания ртути в почве вызывает возрастание содержания и в растениях, к тому же растения могут непосредственно поглощать пары ртути. Молодые растения в отличие от взрослых более чувствительны к воздуху, насыщенному парами ртути (Kabata-Pendias, Pendias, 2001). Отравление растений происходит при содержании ртути в почве выше 1000 мг/кг, а при 50 мг/кг идет нарушения ростовых процессов. У большинства растений концентрация ртути находится между 0.01 и 0.2 мг/кг (Kloke, 1980). Растения чаще всего содержат ртуть в меньших количествах, чем почвы, а в процессе минерализации растительных остатков возможно накопление ртути в верхних горизонтах почвы. Содержание ртути в профиле почв унаследовано, главным образом, от материнской породы (Kabata-Pendias, Pendias, 2001). В связи с этим, концентрация ртути в почвенном покрове довольно сильно колеблется даже в пределах одного региона. Так в почвах Сибири показатели изменяются в пределах 0.005–1.275 мг/кг (Грановский и др., 2001). Фоновые уровни ртути в почвах в связи с нарастающим антропогенным загрязнением в настоящее время значительно возрастают. Так по данным исследователей конца прошлого столетия средние концентрации ртути в поверхностном слое различных почв всего мира не превышали 400 мкг/кг (Kabata-Pendias, Pendias, 2001). Необходимо отметить, что ртуть в почве может образовывать особую и очень токсичную форму – метил- и диметилртуть (Ильин, 1991). Наибольшая токсичность метилртути обусловлена хорошей растворимостью в липидах, где она после попадания в клетку взаимодействует с белком. Вследствие этого происходят мутагенные и генотоксические изменения в организмах (Мотузова, 2013).

Комплексного изучения содержания ртути в почвенно-растительном покрове на островах Приморского края ранее не проводилось. Подробные исследования содержания ртути в заливе Петра Великого были выполнены сотрудниками Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН. Максимальные содержания ртути были зафиксированы в приводном слое воздуха в Амурском заливе (4.0, среднее – 2.6 нг/м^3) и проливе Босфор Восточный (3.1, среднее – 2.4 нг/м^3), а минимальные – в Уссурийском заливе (1.1, среднее – 1.8 нг/м^3) (Калинчук и др., 2012). В поверхностном слое морской воды содержание ртути колеблется от 0.5 до 0.7 нг/л и в придонном слое от 0.5 до 2.8 нг/л. В проливе Босфор Восточный отмечается максимальное содержание – 289 нг/л, для остальной акватории залива Петра Великого – менее 1.5 нг/л (Аксентов, 2015). В донных отложениях максимальное содержание ртути отмечено в проливе Босфор Восточный, где ее концентрация достигает 200–400 нг/г. В Амурском и Уссурийском заливах содержание ртути составляет 100 нг/г, а в центральной части Уссурийского залива и во всей открытой части залива Петра Великого в донных осадках оно не превышает 25 нг/г (Аксентов, Астахов, 2009).

В настоящее время острова залива Петра Великого являются одним из центров развития Приморского края. Прежде всего, это относится к о. Русский, в меньшей степени к островам Шкота, Попова, Рейнеке. В связи с высокой степенью опасности ртути, как для природных геосистем, так и для человека, проведение мониторинга ее содержания является необходимым условием для устойчивого функционирования природно-территориальных комплексов, формирования благоприятных условий жизни местного населения и развития хозяйственной деятельности. Значительную опасность представляет высокий уровень поступления ртути в окружающую среду от природных, промышленных источников, а также при сжигании бытовых отходов. В этой связи особую актуальность приобретают исследования миграции ртути в системе “атмосфера–растение–почва” и процессов биологической аккумуляции ртути геосистемами.

Цель настоящей работы является анализ экологической ситуации на островах Русский и Шкота по содержанию ртути в почве и листьях древесной и кустарниковой растительности и выявление основных источников её поступления в геосистемы.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) проанализированы физико-географические особенности района исследования;

2) выполнены полевые геоботанические, почвенные и ландшафтные исследования;

3) определены физико-химические свойства почв и содержание ртути в почве и растительности;

4) составлена серия карт пространственного распределения ртути в почвах и растительности.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования выступали геосистемы островов Русский и Шкота. Площадь о. Русский – 9972.05 га, о. Шкота – 251.83 га. Они входят в состав архипелага Императрицы Евгении, административно относится к Фрунзенскому району г. Владивостока (рис. 1).

Сложены острова преимущественно гранитами и гранитоидами, широко распространены галечные конгломераты, песчаники и алевролиты (Преловский и др., 1996). Рельеф на островах преимущественно низкогорный, с развитием небольших террасовидных и низменных участков в прибрежных частях и на перешейках. Система водотоков на островах развита слабо. Они нередко пересыхают в засушливые периоды. Климат на островах муссонный, со средним количеством осадков около 800 мм/год, 85% которых прихо-

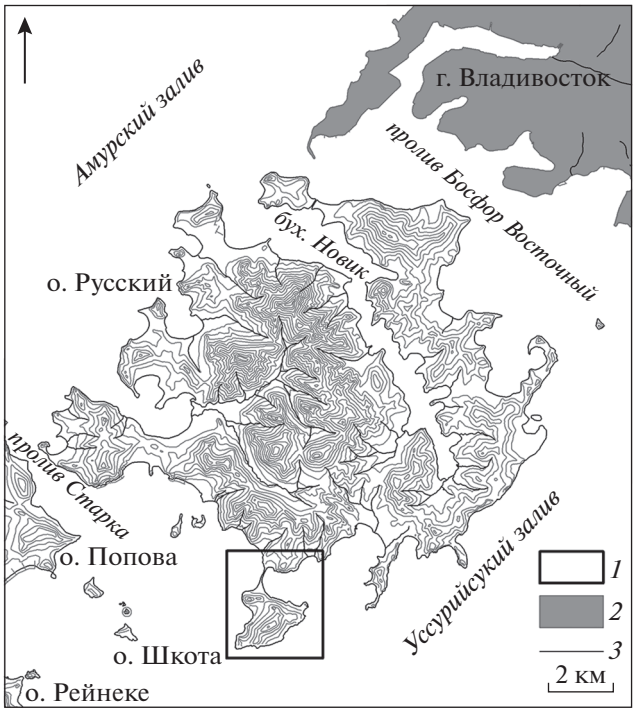

Рис. 1. Карта островов Русский и Шкота с прилегающими территориями. Условные обозначения: *1* – район работ, *2* – п-ов Муравьева-Амурского, *3* – водотоки.

дится на летний период. Среднегодовая температура воздуха около +6°С (Научно-прикладной..., 1988). Для почв характерны особенности "островного" почвообразования, обусловленные геохимическим влиянием моря, высотой, крутизной, экспозицией склонов и разнообразием растительности. Основной фон в структуре почвенного покрова островов составляют бурозёмы (Пшеничников, Пшеничникова, 2013). В растительном покрове доминируют полидоминантные широколиственные кустарниково-разнотравные с лианами леса из дуба монгольского (*Quercus mongolica* Fisch. ex Ledeb.), граба сердцелистного (*Carpinus cordata* Blume), лип (*Tilia amurensis Rupr.* и *Таке T. taquetii* C.K. Schneid), клена ложно-Зибольдова (*Acer pseudosiboldianum* (Pax) Kom.), калопанакса семилопастного (*Kalopanax septemlobus* (Thunb. ex Murray) Koidz.), ясеня носолистного (*Fraxinus rhynchophylla* Hance), аралии высокой (*Aralia elata* (Miq.) Seem.) и др. Распространены антропогенно трансформированные кустарниково-полукустарниково-разнотравные сообщества из леспедецы двухцветковой (*Lespedeza bicolor* Turcz.), полыни Гмелина (*Artemisia gmelinii* Web. ex Stechm.), мискантуса китайского (*Miscanthus sinensis* Anderss.) и др. Доминируют на островах ландшафты пологих и средней крутизны склонов на гранитах и гранитоидах, базальтах, с преобладанием высокосомкнутых полидоминантых широколиственных лесов на тёмных и типичных бурозёмах (Ганзей и др., 2016). В настоящее время геосистемы подвергаются активному антропогенному влиянию, что наглядно фиксируется по состоянию растительного покрова.

Во время полевых работ (2009, 2017, 2018 гг.) в разных типах ландшафтов выполнены геоботанические описания, собраны гербарные образцы сосудистых растений, сделаны морфологические описания почв. Для определения содержания ртути в почвах и растительности были отобраны образцы почв из гумусовых горизонтов почв, листьях древесных пород и кустарников. Всего на о. Русский образцы отобраны на 3 учетных площадках, на о. Шкота – на 16 (рис. 1).

Почвенные образцы перемешивались, выбирались включения (корни растений, насекомые, камни и др.) и высушивались до воздушно-сухого состояния, а затем до абсолютно сухого состояния (в сушильном шкафу при t = 30°С). Затем почву растирали в ступке пестиком и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм (ГОСТ 17.4.4.02-84, 2008). Биогеохимические пробы (листья) сушились до воздушно-сухого состояния и измельчались с целью приготовления однородного образца.

Массовая концентрация общей ртути в пробах измерялась методом беспламенной атомной абсорбции с использованием анализатора ртути с зеемановской коррекцией неселективного поглощения "РА-915М" на пиролитической приставке ПИРО-915+ без предварительного разложения образца. Принцип действия приставки ПИРО-915+ основан на переводе содержащейся в пробе связанной ртути в атомарное состояние методом пиролиза с последующим переносом ее из атомизатора в аналитическую кювету газом-носителем (воздухом). Технические возможности анализатора позволяют достичь предела обнаружения 0.5 мкг/кг. Точность аналитических методов измерения концентраций ртути контролировали при использовании образца почвы СЧТ-3 ГСО 2509-83 (НПО "Тайфун", г. Обнинск, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства почв

Почвенный покров островов Русский и Шкота представлен буроземами типичными, бурозёмами темными и их пирогенными аналогами (Полевой..., 2008). Распределение ртути в почвенном покрове зависит от свойств почв. Большое влияние на закрепление ртути в почве оказывают органические вещества (табл. 1).

Почвообразование на островах Русский и Шкота протекает в условиях свободного внутрипочвенного дренажа, обусловленного легкосуглинистым механическим составом поверхностных горизонтов и повышенной скелетностью (от 40 до 80% от объема почвенной массы) нижней части профиля. Аккумулятивно-гумусовые гори-

Таблица 1. Физико-химические свойства бурозёмов островов Русский и Шкота

Характеристики			Остров Русский			Остров Шкота							
Растительность			Полидоминантный широколиственный лес								Полынь Гмелина с леспедецей		
№ разреза			1-17	2-17	3-17	4-17	5-17	6-17	8-17	12-17	9-17	11-17	7-17
Горизонт			AUpir	AYpir	AYpir	AY	AY	AYpir	AY	AY	AU	AU	AY
Глубина, см			0–20	0–11 (13)	0.5–6 (9)	3–13 (14)	3–9 (12)	4–15	6–20	4–10 (19)	2–15	5–18	1.5–18
pH солевой			4.5	4.9	4.5	4.4	4.6	4.9	3.9	4.5	4.8	4.7	4.4
Органическое вещество, мас. %			12.87	12.84	12.04	12.96	11.62	12.54	11.52	10.4	13.21	13.36	11.62
Ммоль/100 г почвы	Обменная кислотность		0.22	0.24	0.3	0.28	0.24	0.24	0.96	0.22	0.24	0.24	0.24
	Гидролитическая кислотность		11.0	9.04	9.84	12.0	7.11	7.59	13.6	10.8	7.28	9.23	10.1
	Обменные катионы,	Ca^{2+}	10.5	12.0	9.0	10	8.7	13.2	6.5	12.2	10.0	11.5	10.7
		Mg^{2+}	5.5	6.5	4.0	7.5	4.7	5.2	4.5	6.7	7.2	5.5	5.0
		Na^{+}	0.3	0.4	0.2	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6	0.4
	Сумма поглощенных оснований		20.0	28.0	16.4	20.4	16.0	25.2	10.0	24.4	26.0	25.6	20.0
Мг/кг	P_2O_5		47	36	30	22	20	28	–	20	32	30	19
	K_2O		300	275	295	217	124	330	168	185	192	300	249

зонты почв характеризуются, как правило, легкосуглинистым составом почвенной массы.

Данные по физико-химическим свойствам почв о. Русский свидетельствуют об активном воздействии пирогенного фактора на почвенно-растительный покров. Воздействие низовых пожаров проявляется в частичном или полном прогорании подстилки под лесом и войлока под зарослями полыни Гмелина, а в отдельных случаях в обгорании стволов деревьев на высоту до 1–1.5 м. В аккумулятивно-гумусовых горизонтах пирогенное воздействие проявляется в наличии углистых частиц на глубину 5–10 см и в изменении показателей щелочно-кислотного состояния. Постпирогенная трансформация поверхностных органогенных горизонтов служит основным индикатором воздействия огня на почву. Наиболее показательным фактом постпирогенного состояния почв является реакция среды. Величина pH солевого горизонта AYpir разреза 2-17, заложенного под лесом соответствует 4.9, что может быть связано с недавним по времени прохождением пожара и поступлением в него продуктов горения подстилок, а именно водорастворимых соединений золы в почву, которые насыщают почвенно-поглощающий комплекс щелочноземельными элементами и обуславливают снижение кислотности по сравнению с фоновыми значениями (Максимова и др., 2014; Цибарт, Геннадиев, 2008; Краснощеков, Чередникова, 2012). При этом полученные нами данные по содержанию обменных кальция и магния, а также сумма поглощенных оснований, величина гидролитической кислотности согласуются с таким предположением. Аналогичная картина фиксируется в разрезе 6-17 на о. Шкота, где присутствуют углистые частицы. Величина pH в нем достигает значения 4.9 и соответственно фиксируется более высокое содержание обменного кальция (13.2 ммоль/100 г почвы), суммы поглощенных оснований (25.2 ммоль/100 г почвы) и подвижного калия (330 мг/кг) по сравнению с другими рассматриваемыми почвами, сформированными под лесными массивами без следов пирогенного воздействия (разрезы 4-17, 5-17, 8-17, 12-17).

Содержание органического вещества в аккумулятивно-гумусовых горизонтах под полидоминантными широколиственными лесами варьирует в пределах 10.40–12.96 мас. %. Более высокие показатели характерны под зарослями полыни Гмелина с леспедецей (13.21–13.36 мас. %). Также для данных растительных сообществ по сравнению с лесной растительностью отмечаются более высокие показатели суммы поглощенных оснований (25.6–26.0 против 10.0–24.4 ммоль/100г), подвижных форм калия (192–300 против 124–217 мг/кг). Для всех почв содержание подвижного фосфора крайне низкое и соответствует градации “не обеспечены” (Аринушкина, 1970). Для зарослей полыни Гмелина по абсолютному содержанию показатель также превосходит аналогичные данные в почвах под лесом (30–32 против 20–28 мг/кг). По содержанию обменного натрия почвы гмелинополынников выделяются наибольшими величинами по сравнению с почвами под лесом (0.6 ммоль/100 г почвы против 0.4 ммоль/100 г почвы), что связано не только с составом растительности, но и местоположением – близостью морской акватории и периодическим поступлением с морскими осадками катионов натрия на эту территорию. Содержание обменного натрия в горизонте AY разреза 4-17, заложенного

под лесной растительностью, выделяется наибольшим значением – 0.7. Данное значение, скорее всего, связано с расположением разреза вблизи берега (66 м) и импульверизацией морских солей.

Для площадок, которые проходят этап постпирогенного восстановления характерна "повышенная обеспеченность" почв подвижным калием (275–300 мг/кг) (Аринушкина, 1970), что можно рассматривать, учитывая выводы других авторов (Краснощеков, Чередникова, 2012), как положительное влияние пирогенного фактора на почвы.

Содержание ртути в почвенно-растительном покрове

Выполненные полевые и лабораторные исследования образцов почв и листьев растительности отразили основные закономерности пространственного распределения ртути на о. Шкота и примыкающей части о. Русский. Для о. Шкота содержание ртути в почвенном покрове колеблются в интервале 35.9–158.6 нг/г, на примыкающей части о. Русский – 59–104 нг/г (табл. 2). Большой интерес представляет анализ пространственной дифференциации рассматриваемого элемента. Методом интерполяции в программном пакете ArcMap 10.1 были построены соответствующие карты (рис. 2). Максимальное содержание ртути характерно для точки 4-17, расположенной в бухте Дотовая. По мере удаления от данной зоны содержание ртути в почвенном покрове уменьшается до значений 60.6–85.0 нг/г, а в центральной части острова отмечаются минимальные показатели – 35.9–60.5 нг/г. Необходимо отметить повышенное содержание ртути в почве в точке 4-18 до 108.9 нг/г, что практически находится на границе перехода к следующему интервалу содержания ртути, отраженных на рис. 2.

Полученные данные позволяют картографировать содержания ртути в растительном покрове только по показателям для дуба монгольского. Построение соответствующей карты для граба сердцелистного и полыни невозможно из-за недостаточного массива данных. Содержание ртути в листьях дуба монгольского колеблются в интервале 14.6–41.5 нг/г, с максимальными значениями в точке 4-18 (41.5 нг/г), минимальными в точке 2-18 (17.9 нг/г). Характерно повышенное содержание ртути в точке 6-18 (33.3 нг/г) (табл. 2). Отмечается иное пространственное распределение ртути по сравнению с данными по почвенному покрову. Вместе с тем, можно отметить определенное сходство: повышенное содержание ртути в точке 4-18 с плавным уменьшением к центральной части острова. При этом для точки 4-17 характерны максимальное содержание ртути в почве (158.6 нг/г) и низкие в листьях дуба монгольского (20.72 нг/г) с увеличением до 28.8 нг/г в точке 1-18 (табл. 2, рис. 2).

Средние значения содержания ртути в почвенном покрове на о. Шкота и примыкающей части о. Русский составляют 81.21 нг/г. Для различных видов растений средние значения представлены в табл. 3. Максимальный показатель характерен для граба сердцелистного, минимальный – для полыни Гмелина. Такое варьирование обусловлено аккумуляционной способностью разных видов растений накапливать ртуть. Данную особенность отмечал ряд авторов (Перельман, 1975; Скугорева, Низовцев, 2012; Минеев и др., 1983). Видовые особенности растений по накоплению ртути выявляются на основе расчета коэффициента накопления (КН), который отражает отношение содержания ртути в растении к ее содержанию в почве (Скугорева, Низовцев, 2012). Максимальный КН характерен для граба сердцелистного, затем следует дуб монгольский, минимальные значения – у полыни Гмелина.

Принципиально важным вопросом является установление источников поступления ртути в почвенно-растительный покров. Необходимо рассматривать 2 группы источников – природный и антропогенный. На островах залива Петра Великого к природным источникам поступления ртути в первую очередь необходимо относить разломы, идущие вдоль Амурского залива и пролива Босфор Восточный. На о. Попова в бухте Алексеева фиксируется повышенное содержание ртути в морской воде. Данная бухта расположена в приконтактной зоне гранитного интрузива, где по тектоническим нарушениям ртуть может поступать на поверхность. Кроме того, повышенное содержание ртути фиксируется в атмосфере в открытой части залива Петра Великого, что связано с ее поступлением через разрывные нарушения земной коры (Калинчук и др., 2012). Именно с особенностями тектонического строения мы связываем повышенное содержание ртути в точке 4-18 в почве (108.9 нг/г) и максимальное для дуба монгольского (41.5 нг/г). Безусловно, данный вывод нуждается в дополнительном подтверждении по результатам подробной геологической съемки.

В настоящее время антропогенный источник является наиболее существенным в процессе поступления ртути в геосистемы юга Приморского края. Как отмечается в работе (Аксентов, Астахов, 2009), залив Петра Великого находится в зоне с повышенным содержанием антропогенной ртути в приземном слое воздуха. Региональным источником являются урбанизированные районы Северо-восточного Китая. В результате трансграничного переноса загрязненных воздушных масс отмечается повышение содержания ртути в атмосфере. В качестве местных источников необходимо отметить г. Владивосток, где в прилегающих акваториях фиксируются максимальные показатели (Калинчук и др., 2012; Аксентов, 2015; Аксентов, Астахов, 2009). Лихеноиндикационные исследования фиксируют наличие постоян-

Таблица 2. Содержание ртути в геосистемах островов Русский и Шкота

Остров	№ точки	Почвы			Растительность		Коэффициент накопления
		глубина отбора, см	горизонт	ртуть, нг/г	вид	ртуть (листья), нг/г	
Русский	1-17	0–20	AUpir	60.3	Полынь Сиверса	13.7	0.23
	2-17	0–11(13)	AYpir	58.6	Дуб монгольский	14.6	0.25
	3-17	0.5–6(9)	AYpir	104.0		22.3	0.21
Шкота	4-17	3–13(14)	AY	158.6		20.7	0.13
	5-17	3–9(12)	AY	86.9	Граб сердцелистный	28.2	0.32
	6-17	4–15	AYpir	94.1	Дуб монгольский	24.8	0.26
	7-17	1.5–18	AY	43.2	Полынь Гмелина	6.6	0.15
	8-17	6–20	AY	35.9	Дуб монгольский	18.3	0.51
	9-17	2–15	AU	78.3	Полынь Гмелина	10.8	0.14
	11-17	5–18	AU	77.3		10.1	0.13
	12-17	4–10(19)	AY	89.8	Дуб монгольский	25.4	0.28
	1-18	5–7(10)	AY	91.2	Дуб монгольский	28.8	0.32
					Граб сердцелистный	25.7	0.28
	2-18	4–13	AY	76.0	Дуб монгольский	17.9	0.24
					Граб сердцелистный	24.9	0.33
	3-18	5–15(16)	AY	68.7	Дуб монгольский	25.8	0.38
					Граб сердцелистный	26.4	0.38
	4-18	3–13	AY	108.9	Дуб монгольский	41.5	0.38
	5-18	2–9	AY	74.6	Дуб монгольский	20.6	0.28
	6-18	5–11	AY	84.7	Дуб монгольский	33.3	0.39
	13-17	6–16	AY	60.3	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	14-17	2.5–14	AU	91.6	Не опр.	Не опр.	Не опр.

Примечания. Не опр. – не определялось.

Таблица 3. Средние значения содержания ртути в почвенно-растительном покрове и коэффициент накопления в листьях разных видов растений

Вид растения	Среднее содержание ртути в почве, нг/г	Среднее содержание ртути в листьях растений, нг/г	Коэффициент накопления
Граб сердцелистный	81.2	26.3	0.33
Дуб монгольский		24.5	0.30
Полынь Гмелина		9.1	0.14

ного влияния регионального и трансграничного переноса загрязняющих веществ. На участках с активным антропогенным воздействием преобладают лишайники устойчивые к действию антропогенных факторов, отмечены следы пирогенного фактора на талломах. На участках не подверженных непосредственному влиянию человеческой деятельности у лишайников присутствует угнетение, свидетельствующее о воздушном загрязнении (Родникова, Скирина, 2014).

Локальным антропогенным источником ртути является хозяйственная деятельность, осуществляемая непосредственно в пределах островных геосистем. На территории о. Шкота отсутствуют поселения и другие хозяйственные объекты. Выделенные на рис. 2 антропогенные территории представляют собой техногенно трансформированные участки бывшего военного присутствия на острове, не обнаруживающие связи с современным распределением ртути. В летний период территория острова интенсивно используется в рекреационных целях. Наиболее крупным местом расположения кемпингов является побережье бухты Дотовая. Именно с активным рекреационным использованием данной территории связано максимальное содержание ртути в почвенном покрове. Постоянное разведение костров и сжигание древесины и бытового мусора (в первую очередь полиэтилена), приводит к перераспределению ртути на прилегающих территориях. Кроме максимальных значений содержания ртути в почве для данной территории нами зафиксированы наивысшие значения по содержанию тяжелых металлов с превышением ориентировочно допустимых концентраций по ряду показателей, что так же связано со сжиганием бытовых отходов рекреантами (Киселева и др., 2018). Низкие концентрации ртути в листьях дуба монгольского для данной территории (точка 4-17) объясняется периодом отбора проб – в начале июля – до времени, наиболее благоприятного для отдыха. При этом аккумулированная почвенным покровом ртуть отражает

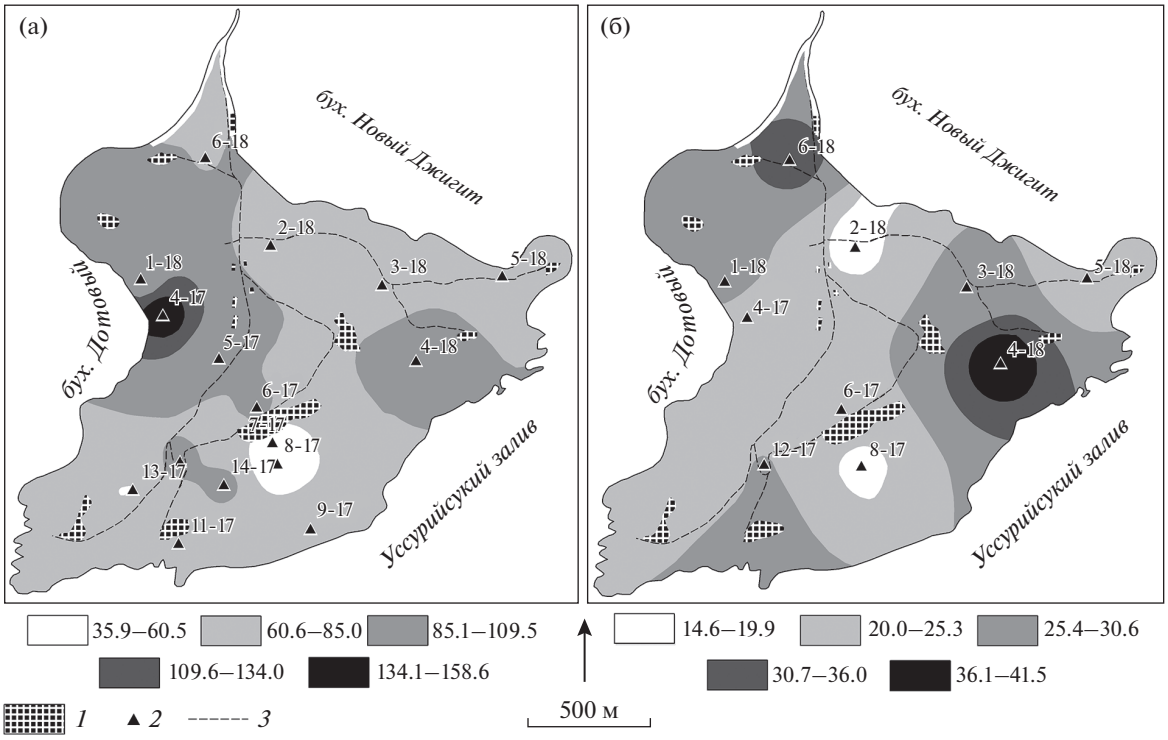

Рис. 2. Содержание ртути в аккумулятивно-гумусовых горизонтах (а) и листьях дуба монгольского (б) на о. Шкота (нг/г). Условные обозначения: *1* – антропогенные территории (заброшенные), *2* – точки наблюдений и их цифровые обозначения, *3* – дороги грунтовые.

многолетнюю тенденцию рекреационного использования участка побережья бухты Дотовая.

Необходимо рассмотреть вопрос об экологическом состоянии почвенно-растительного покрова территории о. Шкота и примыкающей части о. Русский по содержанию ртути с точки зрения негативного влияния на природные геосистемы и на здоровье людей. На почвы, воду, воздух и ряд продуктов питания существуют нормы, прописанные в ГОСТах, СанПиНах и других нормативных документах. Предельно допустимая концентрация (ПДК) ртути в почве, принятая в Российской Федерации, составляет 2100 нг/г (Предельно..., 2006). Для других компонентов геосистем ПДК не существует, и можно говорить только о среднем содержании. Так, среднее содержание ртути в земной коре составляет 45 нг/г (Сауков и др., 1972), для растений – 15 нг/г (Ковалевский, 1974). Исходя из приведенных данных, и результатов лабораторных анализов можно сделать следующие выводы:

1. содержание ртути в почве составляет незначительную долю от ПДК (максимальные показатели 158.6 нг/г (точка 4-17) или 7.6% от ПДК);

2. концентрации ртути в растениях превышают величину среднего содержания для растений, что может быть естественной региональной спецификой;

3. полученные данные в большей степени отражают состояние мало затронутых хозяйственной деятельностью геосистем, с влиянием комплекса природных и антропогенных факторов, и могут быть использованы в дальнейших исследований в качестве фоновых показателей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты геоэкологических исследований, проведенных на о. Шкота и примыкающей части о. Русский, показывают, что функционирование геосистем происходит в условиях периодического влияния пирогенного фактора. Это в значительной степени изменяет физико-химические свойства почв и приводит к трансформации растительности.

В почвенном покрове в среднем содержится 81.2 нг/г ртути, для растительного покрова значения варьируются в зависимости от вида растения: граб сердцелистный – 26.3 нг/г, дуб монгольский – 24.5 нг/г, полынь Гмелина – 9.1 нг/г. Аналогичное распределение было получено при расчете коэффициента накопления. Наиболее вероятной причиной высокого содержания ртути в почвенно-растительном покрове восточной оконечности о. Шкота являются особенности тектонического строения. Окончательный вывод можно будет сделать только после проведения подробной геологической съемки. Максимальное содержание ртути в почвенном покрове в районе побережья бухты Дотовая обусловлены влиянием рекреационной деятельности: сжиганием бытовых отходов и перераспределением выделяемой ртути.

Здесь отмечается процесс многолетней аккумуляции ртути на прилегающих территориях. Несмотря на это, содержание ртути в почве составляет незначительную долю от ПДК. Отмечается превышение среднего содержания в листьях анализируемых древесных пород по сравнению с величиной среднего содержания ртути для растений, что может являться региональной спецификой.

Особая необходимость проведения подобных исследований связана с планами развития данной территории. Концепция развития о. Русский и прилегающих территорий предполагает формирование образовательного, научного, культурного, туристско-рекреационного и выставочного кластеров. С целью обеспечения устойчивого функционирования островных геосистем и планируемых территориально-хозяйственных структур остро стоит вопрос организации экологического мониторинга. Полученные данные по распределению ртути на территории о. Шкота и примыкающей части о. Русский во многом отражают фоновые значения и могут являться основой для организации подобного мониторинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-77-00001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аксентов К.И. (2015) Ртуть в морской воде Амурского залива Японского моря: современные уровни содержания и геохимические процессы. *Метеорология и гидрология* (9), 59-66.

Аксентов К.И., Астахов А.С. (2009) Антропогенное загрязнение ртутью донных осадков залива Петра Великого, *Вестник ДВО РАН*. (4), 115-121.

Аринушкина Е.В. (1970) Руководство по химическому анализу почв. Издание 2-е, переработанное и дополненное. М.: Изд-во Моск. ун-та, 490 с.

Ганзей К.С., Киселёва А.Г., Родникова И.М., Пшеничникова Н.Ф. (2016) Современное состояние и антропогенная трансформация геосистем островов залива Петра Великого. *Ойкумена. Регионоведческие исследования*. (1), 40-49.

Ганзей К.С., Пшеничникова Н.Ф., Лящевская М.С., Киселёва А.Г., Родникова И. М. (2017) Состояние посадок пихты цельнолистной и их значение в восстановлении хвойно-широколиственных геосистем острова Русский (залив Петра Великого, Японское море). *Экологический риск / Мат. IV Всеросс. науч. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, 18–21 апреля 2017 г.)*. Иркутск: Изд-во ИГ им. В.Б. Сочавы СО РАН, 140-142.

Гордеева О.Н., Белоголова Г.А., Андрулайтис Л.Д. (2012) Биогеохимические особенности миграции ртути в системе "почва–растение" Южного Прибайкалья. *Известия Иркутского государственного университета. Серия "Биология. Экология"*. **5**(3), 23-32.

ГОСТ 17.4.1.02-83. Межгосударственный стандарт. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения (2008). М: Стандартинформ, 4 с.

ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа (2008). М.: Стандартинформ, 8 с.

Грановский Э.И., Хасенова С.К., Дарищева А.М., Фролова В.А. (2001) Загрязнение ртутью окружающей среды и методы демеркуризации. *Химия и жизнь*. Алматы: (б.и.), 100 с.

Ильин В.Б. (1991) Тяжелые металлы в системе почва–растение. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 151 с.

Калинчук В.В., Аксентов К.И., Иванов М.В., Лопатников Е.А. (2012) Атомарная ртуть в приводном слое воздуха северо-западной части Японского моря осенью 2011 г. *Вестник ДВО РАН*. (3), 58-66.

Киселева А.Г., Ганзей К.С., Родникова И.М., Пшеничникова Н.Ф. (2018) Современное состояние геосистем острова Шкота (природные и антропогенные факторы). *Геосистемы в Северо-Восточной Азии. Типы, современное состояние и перспективы развития*. Владивосток: ТИГ ДВО РАН, 157-163.

Ковальский В.В. (1974) *Геохимическая экология*. М.: Наука, 298 с.

Краснощеков Ю.Н., Чередникова Ю.С. (2012) Постпирогенная трансформация почв кедровых лесов в южном Прибайкалье. *Почвоведение*. (10) 1057-1067.

Максимова Е.Ю., Цибарт А.С., Абакумов Е.В. (2014) Свойства почв Тольяттинского соснового бора после катастрофических пожаров. *Почвоведение*. (9), 1131-1144.

Минеев В.Г., Тришина Т.А., Алексеев А.А. (1983) Распределение ртути и ее соединений в биосфере. *Агрохимия*. (1), 122-132.

Мотузова Г.В. (2013) Соединение микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Книжный дом "ЛИБРИКОМ", изд. 3-е, 168 с.

Научно-прикладной справочник по климату СССР. Многолетние данные. Приморский край. (1988) Л.: Гидромеоиздат. **3**(26), 416 с.

Перельман А.И. (1975) *Геохимия ландшафта*. М.: Высшая Школа, 2-е изд, 341 с.

Полевой определитель почв (2008). М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 182 с.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы (2006). М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 15 с.

Преловский В.И., Коротний А.М., Пузанова И.Ю., Саболдашев С.А. (1996) Бассейновый принцип формирования рекреационных систем Приморья. Владивосток: Владивостокский филиал РТА, 150 с.

Пшеничников Б.Ф., Пшеничникова Н.Ф. (2013) Специфика формирования буроземов на островах залива Петра Великого (юг Дальнего Востока). *Вестник ДВО РАН*. (5), 87-96.

Родникова И.М., Скирина И.Ф. (2014) Лихеноиндикация антропогенного воздействия на природные комплексы островов залива Петра Великого (Японское море). *География и природные ресурсы*. (4), 42-48.

Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. (1972) *Очерки геохимии ртути*. М.: Наука, 336 с.

Скугорева С.Г., Низовцев А.Н. (2012) Биоаккумуляция ртути дикорастущими растениями в зоне влияния Кирово-Череповецкого химического комбината. *Экология промышленного производства*. (2), 15-19.

Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. (2008) Влияние пожаров на свойства лесных почв Приамурья (Норский заповедник). *Почвоведение*. (7), 783-792.

Kabata-Pendias A., Pendias H. (2001) *Trace Elements in Soils and Plants. Roca Raton, London, New York*, Washingtom (D.C.): CRS Press, 3-th edition, 403 p.

Klock A. (1980) Orientierungsdaten for tolerierbare Gesamtgehalte einger Elemente in Kulturbuden. *Mitteilungen VDLUFA*. **1**(3), 9-11.